



(11) PI 0916095-7 B1



(22) Data do Depósito: 23/11/2009

República Federativa do Brasil

Ministério da Economia

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(45) Data de Concessão: 07/05/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE PROCATALISADOR, COMPOSIÇÃO CATALÍTICA E PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO A BASE DE OLEFINAS

(51) Int.Cl.: C08F 10/06; C07F 7/08; C08F 4/651; C08F 4/656.

(30) Prioridade Unionista: 25/11/2008 US 61/117,820.

(73) Titular(es): W. R. GRACE & CO.-CONN.

(72) Inventor(es): LINFENG CHEN; TAK W. LEUNG; TAO TAO.

(86) Pedido PCT: PCT US2009065471 de 23/11/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/065361 de 10/06/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/05/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE PROCATALISADOR, COMPOSIÇÃO CATALÍTICA E PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO A BASE DE OLEFINAS A presente divulgação provê é teres de silila e é teres de diol silila apropriados como doadores internos de elétrons em procatalisadores para produção de polímeros. Divulgam-se composições de procatalisadores formados a partir de um precursor de procatalisador e um doador interno de elétrons que é um éster de silila ou um éster de diol silila. As composições de procatalisadores podem ser usadas com um co-catalisador e opcionalmente com um doador de elétrons externos e/ou com um agente limitador de atividade para formar uma composição de catalisador Ziegler-Natta. As presentes composições catalíticas exibem elevada a tividade catalítica e formam polímeros a base de olefinas com ampla distribuição de pesos moleculares, módulo de flexão favorável, e elevada isotaticidade.

"COMPOSIÇÃO DE PROCATALISADOR, COMPOSIÇÃO CATALÍTICA E
PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO A BASE DE OLEFINAS"

Histórico da invenção

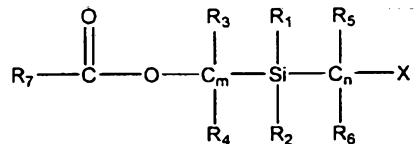
A presente divulgação refere-se a ésteres de silila, a
5 incorporação dos mesmos em composições catalíticas, e ao
processo de preparar polímero a base de olefinas usando
as ditas composições catalíticas.

Continua crescente a demanda mundial por polímeros a base
de olefinas uma vez que as aplicações para estes
10 polímeros tornam-se mais diversas e mais sofisticadas.
São conhecidas composições de catalisadores Ziegler-Natta
para a produção de polímeros a base de olefinas.
Tipicamente, as composições de catalisadores Ziegler-
Natta incluem um procatalisador contendo um haleto de
15 metal de transição (isto é, de titânio, cromo, vanádio),
um co-catalisador tal como um composto orgânico de
alumínio, e opcionalmente um doador de elétrons externo.
Os polímeros a base de olefinas catalisados por Ziegler-
Natta exibem, tipicamente, uma faixa estreita de
20 distribuição de pesos moleculares. Dado o surgimento
constante de novas aplicações para polímeros a base de
olefinas, a técnica reconhece a necessidade de polímeros
a base de olefinas com melhores e variadas propriedades.
Seriam desejáveis composições de catalisadores Ziegler-
25 Natta para a produção de polímeros a base de olefinas com
ampla distribuição de pesos moleculares.

Sumário da invenção

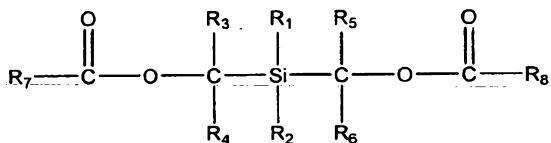
A presente divulgação refere-se a ésteres de silila e à
aplicação dos mesmos em composições catalíticas.
30 Composições de catalisadores contendo ésteres de silila
da presente divulgação exibem elevada atividade e
produzem polímeros a base de olefinas com ampla
distribuição de pesos moleculares e com módulo de flexão
melhorado, mantendo simultaneamente elevada
35 isotaticidade.

Numa incorporação provê-se um éster de silila. O éster de
silila tem a estrutura (I):



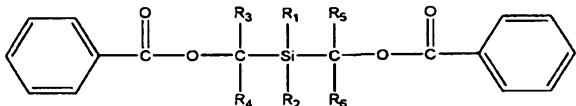
(I)

- na qual tanto m como n são números inteiros de 1 a 5. Cada um dos símbolos m e n indica um grupo hidrocarbila com o mesmo número de átomos de carbono. R₁-R₇ são os 5 mesmos ou diferentes e cada um deles é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e combinações dos mesmos. X é um grupo doador 10 interno de elétrons contendo átomos de O, S, N, e/ou P. Numa incorporação, R₇ é um grupo contendo anel benzênico. Opcionalmente, o grupo contendo anel benzênico pode ser substituído com um ou mais dos seguintes: um grupo alquila de C₁₋₂₀, um grupo alcoxi de C₁₋₂₀, um grupo 15 alcoxcarbonila de C₁₋₂₀, um átomo de halogênio, e quaisquer combinações dos mesmos.
- Numa incorporação provê-se um éster de diol silila. O éster de diol silila tem a seguinte estrutura (II):



(II)

- 20 na qual R₁-R₈ são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é selecionado de hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e combinações dos mesmos.
- 25 Numa incorporação, um ou ambos de R₇ e R₈ é um grupo contendo benzeno.
- Numa incorporação, o éster de diol silila tem a estrutura (III) seguinte:

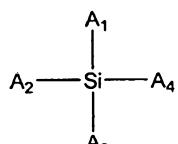


(III)

na qual R_3-R_6 são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é selecionado de hidrogênio, e um grupo alquila de C_1-C_6 . Numa incorporação adicional, seleciona-se cada um 5 de R_1 e R_2 de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, e combinações dos mesmos.

Numa incorporação, o éster de diol silila tem a estrutura (III) na qual cada um de R_1-R_6 é selecionado de hidrogênio, e um grupo alquila de C_1-C_6 . Numa incorporação adicional, seleciona-se cada um de R_1 e R_2 de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, e combinações dos mesmos, e R_3-R_6 são metila. Noutra incorporação, seleciona-se cada 15 um de R_1 e R_2 de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, e combinações dos mesmos, R_3 e R_5 são metila, e R_4 e R_6 são hidrogênios.

A presente divulgação provê um método para produzir um éster de diol silila. Numa incorporação, um método para produzir um éster de diol silila inclui reagir um sal carboxilato com um dialquil silano da estrutura (IV) abaixo:

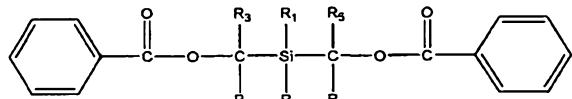


(IV)

na qual A_1 e A_2 são os mesmos ou diferentes, e cada um 25 deles é um grupo hidrocarbila halogenado tendo de 1 a 20 átomos de carbono. A_3 e A_4 são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é selecionado de hidrogênio e um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

O método inclui ainda formar um éster de diol silila. 30 Numa incorporação, o método inclui formar um éster de

diol silila da estrutura (III) abaixo.



(III)

- Os substituintes R₁-R₆ podem ser qualquer substituinte divulgado para a estrutura (III) acima.
- 5 Numa incorporação, provê-se um método para produzir uma composição de procatalisador. O processo inclui reagir um éster de silila, um precursor de procatalisador, e um agente de halogenação. A reação ocorre numa mistura reagente. O processo inclui ainda formar uma composição de procatalisador. A composição de procatalisador inclui uma combinação de uma parcela de magnésio, uma parcela de titânio, e um doador interno de elétrons, o doador interno de elétrons. O doador interno de elétrons inclui o éster de silila.
- 15 Numa incorporação, provê-se outro processo para produzir uma composição de procatalisador. A composição de procatalisador inclui reagir dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol, um precursor de magnésio contendo benzoato, e um agente de halogenação. O processo inclui formar uma composição de procatalisador que inclui uma combinação de parcela de magnésio, uma parcela de titânio, e um doador interno de elétrons. O doador interno de elétrons inclui benzoato de etila e dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol.
- 25 Numa incorporação, provê-se uma composição de procatalisador. A composição de procatalisador inclui uma combinação de parcela de magnésio, uma parcela de titânio, e um doador interno de elétrons. O doador interno de elétrons inclui um éster de silila. O éster de silila pode ter a estrutura (I), (II), ou (III).
- Numa incorporação, provê-se uma composição catalítica. A composição catalítica inclui um éster de silila. A composição catalítica inclui também um co-catalisador. A composição catalítica pode incluir, opcionalmente, um

doador de elétrons externos e/ou um agente limitador de atividade.

Numa incorporação, provê-se um processo para produzir um polímero a base de olefinas. O processo inclui contatar, em condições de polimerização, pelo menos uma olefina com uma composição catalítica compreendendo um éster de silila. O processo inclui também formar um polímero a base de olefinas.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de procatalisador melhorada.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição catalítica melhorada.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de um éster de silila apropriado para uso como um doador interno de elétrons.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de um éster de diol de silila apropriado para uso como um doador interno de elétrons.

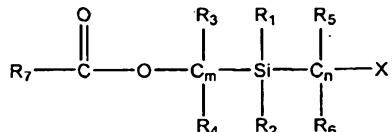
Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de procatalisador apropriada para uso como um doador interno de elétrons.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de procatalisador tendo um éster de silila e/ou um éster de diol de silila que produz polímeros a base de olefinas com propriedades melhoradas.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição catalítica tendo um éster de silila e/ou um éster de diol de silila que produz polímero a base de olefinas com ampla distribuição de pesos moleculares, e/ou módulo de flexão melhorado, e/ou elevada isotaticidade.

Descrição detalhada

Numa incorporação, a presente divulgação refere-se a um éster de silila com a estrutura (I) abaixo.



(I)

Cada uma das letras "m" e "n" é um número inteiro de 1 a 5, e m e n sendo iguais ou diferentes, e cada um de m e n indica o número de átomos de carbono na respectiva cadeia carbônica. Entenda-se que cada carbono adicional na cadeia carbônica C_m e/ou na cadeia carbônica C_n pode incluir um ou mais substituintes R' . Os substituintes R' podem ser hidrogênio e/ou um grupo hidrocarbila substituído/não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Os substituintes R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 podem ser os mesmos ou diferentes. R_1 - R_7 cada são selecionados de hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e combinações dos mesmos. Quando aqui usado, o termos "hidrocarbila" e "hidrocarboneto" referem-se a substituintes contendo somente átomos de hidrogênio e carbono, incluindo espécies ramificadas ou não-ramificadas, saturadas ou insaturadas, cíclicas, policíclicas ou aciclicas, e combinações das mesmas. Exemplos não-limitativos de grupos hidrocarbila incluem grupos alquila, cicloalquila, alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila, arila, aralquila, alquilarila, e alquinila.

Quando aqui usados, os termos "hidrocarbila substituído" e "hidrocarboneto substituído" referem-se a um grupo hidrocarbila que é substituído com um ou mais grupos substituintes diferentes de hidrocarbila. Um exemplo não-limitativo de um grupo substituinte diferente de hidrocarbila é um heteroátomo. Quando aqui usado, "heteroátomo" refere-se a um átomo diferente de carbono ou hidrogênio. O heteroátomo pode ser um átomo diferente de carbono de Grupos IV, V, VI, e VII da Tabela Periódica

dos Elementos. Exemplos não-limitativos de heteroátomos incluem: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, e Si. Quando aqui usado, o termo "hidrocarbila halogenado" refere-se a um grupo hidrocarbila que está substituído com um ou mais átomos de halogênio.

O símbolo "X" da estrutura (I) representa um grupo doador de elétrons. O termo "grupo doador de elétrons" refere-se a um grupo funcional que é capaz de doar um ou mais pares de eletros para átomos metálicos. Exemplos não-limitativos de grupos doadores de elétrons incluem $\text{—C}(=\text{O})\text{OR}$, $\text{—O}(\text{O=})\text{CR}$, $\text{—}(\text{O=})\text{CNHR}$, $\text{—}(\text{O=})\text{CNRR}'$, $\text{—NH}(\text{O=})\text{CR}$, $\text{—NR}'(\text{O=})\text{CR}$, $\text{—C}(\text{O=})\text{R}$, —OR , —NHR , $\text{—NR}'\text{R}$, —SR , $\text{—OP}(\text{OR}')(\text{OR})$, $\text{—OP}(\text{O=})(\text{OR}')(\text{OR})$, $\text{—S}(\text{O=})\text{R}$, $\text{—S}(\text{O=})_2\text{R}$, $\text{—OS}(\text{O=})_2(\text{OR})$, e combinações dos mesmos. R e R' de grupo doador de elétrons X pode ser um grupo hidrocarbila substituído ou não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

A Tabela I abaixo provê a estrutura de cada um dos grupos doadores de elétrons anteriores.

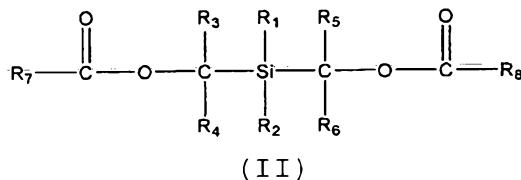
Tabela 1

Fórmula bruta	Fórmula estrutural
$\text{—C}(\text{=O})\text{OR}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OR} \end{array}$
—O(O=)CR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—O—C=O—R} \end{array}$
—(O=)CNHR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—N(H)—R} \end{array}$
—(O=)CNRR'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—N(R)—R'} \end{array}$
—NH(O=)CR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N(H)—C=O—R} \end{array}$
—NR'(O=)CR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—N(H)—C=O—R} \end{array}$
$\text{—C}(\text{=O})\text{R}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—R} \end{array}$
—OR	—O—R
—NHR	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—N—R} \end{array}$
—NR'R	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{—N(R)—R} \end{array}$
—SR	—S—R
—OP(OR') (OR)	$\begin{array}{c} \text{OR'} \\ \\ \text{—O—P—OR} \end{array}$
$\text{—S}(\text{=O})\text{R}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—R} \end{array}$
$\text{—S}(\text{=O})_2\text{R}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—O—R} \end{array}$
$\text{—OS}(\text{=O})_2\text{(OR)}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—O—S—O—R} \end{array}$

Numa incorporação, o éster de silila inclui R₇ que é um grupo contendo anel benzênico. Quando aqui usado, um "grupo contendo anel benzênico" é um componente que inclui um ou mais anéis benzênicos. Exemplos não-limitativos de grupos contendo anéis benzênicos incluem

grupos com um único anel benzênico tais como grupos fenila, e grupos com anéis benzênicos múltiplos e/ou fundidos tais como grupos naftila. Opcionalmente, o grupo contendo anel benzênico pode ser substituído com um ou mais dos seguintes: grupos alquila de C₁₋₂₀, grupos alcoxi de C₁₋₂₀, grupos alcoxcarbonila de C₁₋₂₀, átomos de halogênios, e qualquer combinação dos mesmos.

- 5 Numa incorporação, o éster de silila inclui R₇ que é um grupo fenila. R₁ e R₂ são os mesmos ou diferentes.
- 10 10 seleciona-se cada um de R₁ e R₂ de hidrogênio, grupo alquila de C_{1-C₆}, e combinações dos mesmos. Exemplos não-limitativos de grupos alquila de C_{1-C₆} incluem grupos metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, i-butila, t-butila, n-pentila, e n-hexila.
- 15 15 Numa incorporação, o éster de silila inclui R₇ que é um grupo fenila, R_{3-R₆} que são hidrogênios, e R₁ e R₂ são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é selecionado de hidrogênio, um grupo alquila de C₁₋₆, e combinações dos mesmos.
- 20 20 Numa incorporação, a presente divulgação provê um éster de diol de silila. O éster de diol de silila tem a estrutura (II):



- na qual R_{1-R₈} são os mesmos ou diferentes. Cada um de R_{1-R₈} é selecionado de hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e combinações dos mesmos.

- 25 Numa incorporação, R₇ e R₈ podem ser os mesmos ou diferentes. Cada um de R₇ e R₈, é selecionado de um grupo contendo anel benzênico. Opcionalmente, o grupo contendo anel benzênico pode ser substituído com um ou dos seguintes: grupos alquila de C₁₋₂₀, grupos alcoxi de C₁₋₂₀,

grupos alcoxcarbonila de C₁₋₂₀, átomos de halogênios, e qualquer combinação dos mesmos.

Numa incorporação, R₁ e R₂ podem ser os mesmos ou diferentes. Cada um de R₁ e R₂, é selecionado de

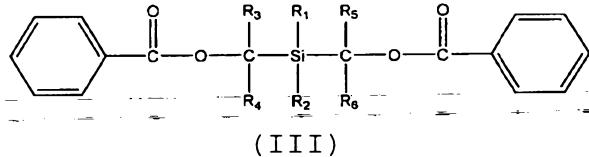
5 hidrogênio, um grupo alquila de C₁₋₆, e combinações dos mesmos.

Numa incorporação, R₇ e R₈ são cada um, um grupo fenila ser os mesmos ou diferentes. R_{1-R₆} são os mesmos ou

diferentes, e cada um deles é selecionado de hidrogênio,

10 um grupo alquila de C₁₋₆, e combinações dos mesmos.

Numa incorporação, o éster de diol de silila tem a estrutura (III) abaixo:



na qual R_{1-R₆} são os mesmos ou diferentes, e cada um 15 deles é selecionado de hidrogênio, um grupo alquila de C₁₋₆, e combinações dos mesmos.

Numa incorporação, o éster de diol de silila de estrutura (III) inclui R₁ e R₂ que são os mesmos ou diferentes e, cada um deles é selecionado de hidrogênio, ou um grupo 20 alquila de C_{1-C₆}. Cada um de R_{3-R₆} é hidrogênio.

Numa incorporação, o éster de diol de silila de estrutura (III) inclui R₁ e R₂ que são os mesmos ou diferentes. Cada um deles é selecionado de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila e 25 combinações dos mesmos. Cada um de R_{3-R₆} é hidrogênio.

Numa incorporação, o éster de diol de silila de estrutura (III) inclui R₁ e R₂ que são os mesmos ou diferentes. Cada um deles é selecionado de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila e 30 combinações dos mesmos. Cada um de R_{3-R₆} é metila.

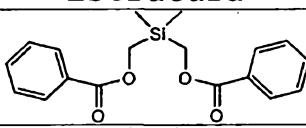
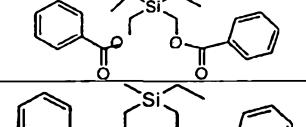
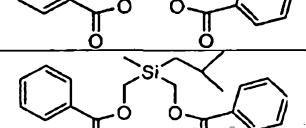
Numa incorporação, o éster de diol de silila de estrutura (III) inclui R₁ e R₂ que são os mesmos ou diferentes. Cada um deles é selecionado de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila e

combinações dos mesmos. Cada um de R₃ e R₅ é metila. Cada um de R₄ e R₆ é hidrogênio.

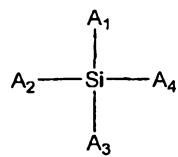
A Tabela 2 abaixo mostra exemplos não limitativos do éster de diol de silila.

5

Tabela 2

Nome	Estrutura
Bis(benzoiloxi)dimetil silano	
Bis(benzoiloxi)dietil silano	
Bis(benzoiloxi)etil metil silano	
Bis(benzoiloxi)isobutil metil silano	

Numa incorporação provê-se um método para produzir um éster de diol de silila. O método inclui reagir um sal carboxilato com o dialquil silano de estrutura (IV) descrita abaixo:



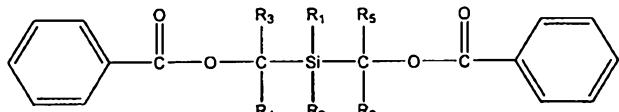
10

(IV)

na qual A₁ e A₂ são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é um grupo hidrocarbila halogenado tendo de 1 a 20 átomos de carbono. A₃ e A₄ são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é selecionado de hidrogênio e de um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

15 A reação entre o sal carboxilato e o dialquil silano da estrutura (IV) forma um éster de diol de silila. O sal carboxilato pode ser um carboxilato de sódio ou um carboxilato de potássio. Numa incorporação, o sal carboxilato é benzoato de potássio.

20 Numa incorporação, o método inclui formar um éster de diol de silila da estrutura (III) abaixo:



(III)

na qual R_3-R_6 são hidrogênios, R_1 e R_2 são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é selecionado de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, 5 t-butila e combinações dos mesmos. Exemplos não-limitativos de ésteres de diol de silila formados pelo presente método são encontrados na Tabela 2.

Uma vantagem dos ésteres de silila e ésteres de diol de silila anteriores é que eles podem ser incorporados em 10 composições de procatalisadores e/ou composições catalíticas a fim de produzir polímeros a base de olefinas com propriedades melhoradas.

O éster de silila pode compreender duas ou mais incorporações aqui divulgadas.

15 Numa incorporação, provê-se um método para produzir uma composição de procatalisador. O processo inclui reagir um éster de silila, um precursor de procatalisador e um agente de halogenação. A reação pode ocorrer numa mistura reagente. O processo inclui formar uma composição de 20 procatalisador. A composição de procatalisador inclui uma parcela de magnésio, uma parcela de titânio, e um doador interno de elétrons. O doador interno de elétrons inclui o éster de silila.

O precursor de procatalisador pode incluir (I) magnésio; 25 (II) um composto de metal de transição dos Grupos IV a VIII da Tabela Periódica dos Elementos; (III) um haleto, um oxi-haleto e/ou um alcóxido de (I) e/ou (II); e (IV) combinações de (I), (II), e (III). Exemplos não-limitativos de precursores de procatalisadores incluem, 30 haletos, oxi-haletos, e alcóxidos de magnésio, manganês, titânio, vanádio, cromo, molibdênio, zircônio, hâfnio, e combinações dos mesmos.

Vários métodos para preparar precursores de

procatalisadores são conhecidos na técnica. Entre outros, estes métodos estão descritos em US-A-6.825.146, 5.034.361, 5.082.907, 5.151.399, 5.229.342, 5.106.806, 5.146.028, 5.066.737, 5.077.357, 4.442.276, 4.540.679, 5 5.547.476, 4.460.701, 4.816.433, 4.829.037, 4.927.797, 4.990.479, 5.066.738, 5.028.671, 5.153.158, 5.247.031, 10 5.247.032, e em outros lugares. Numa incorporação, a preparação do precursor de procatalisador envolve a halogenação de misturas de alcóxidos de magnésio e titânio, e pode envolver o uso de um ou mais compostos, referidos como "agentes limitadores", que ajudam na formação de composições específicas de baixo peso molecular da morfologia desejada. Exemplos específicos de agentes limitadores apropriados incluem boratos de 15 trialquila, especialmente borato de trietila, compostos fenólicos, especialmente cresol, e silanos.

Numa incorporação, o precursor de procatalisador é um composto de parcela de magnésio (MgMo), um composto de magnésio e titânio misturados (MgTi), ou um cloreto de 20 magnésio contendo benzoato (BenMg). Numa incorporação, o precursor de procatalisador é um precursor de parcela de magnésio ("MgMo"). O precursor de MgMo contém magnésio como o único componente metálico. O "precursor de MgMo" inclui uma parcela de magnésio. Exemplos não-limitativos de parcelas de magnésio apropriadas incluem cloreto de magnésio anidro e/ou seu aduto de álcool, alcóxido ou arilóxido de magnésio. Numa incorporação, o precursor de MgMo é dietóxido de magnésio.

Numa incorporação, o precursor de procatalisador é um 30 composto misto de magnésio/titânio ("MgTi"). O "precursor de MgTi" tem a fórmula $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ na qual R^e é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos de carbono ou COR' em que R' é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 35 átomos de carbono; cada grupo OR^e é o mesmo ou diferente; X é, independentemente, cloro, bromo ou iodo, preferivelmente cloro; d é de 0,5 a 56, ou de 2 a 4; f é

de 2 a 116 ou de 5 a 15; e g é de 0,5 a 116, ou de 1 a 3. Preparam-se os precursores por precipitação controlada através de remoção de um álcool da mistura reagente usada em sua preparação. Numa incorporação, um meio reagente 5 comprehende uma mistura de um líquido aromático, especialmente um composto aromático clorado, muito especialmente cloro-benzeno, com um álcool, especialmente etanol. Agentes de halogenação apropriados incluem tetrabrometo de titânio, tetracloreto de titânio ou 10 tricloreto de titânio, especialmente tetracloreto de titânio. A remoção do alanol da solução usada na halogenação, resulta em precipitação do precursor sólido, tendo especialmente morfologia e área de superfície desejadas. Além disso, os precursores resultantes têm 15 tamanho de partícula particularmente uniforme.

Numa incorporação, o precursor de procatalisador é um material de cloreto de magnésio contendo benzoato ("BenMg"). Quando aqui usado, um "cloreto de magnésio contendo benzoato" ("BenMg") pode ser um procatalisador 20 (isto é, um precursor de procatalisador halogenado) contendo um doador interno de elétrons de benzoato. O material de BenMg também pode incluir uma parcela de titânio, tal como um cloreto de titânio. O doador interno de elétrons de benzoato é instável e pode ser substituído 25 por outros doadores de elétrons durante a síntese de procatalisador. Exemplos não-limitativos de grupos benzoato apropriados incluem benzoato de etila, benzoato de metila, p-metoxibenzoato de etila, p-etoxibenzoato de metila, p-etoxibenzoato de etila, p-clorobenzoato de 30 etila. Numa incorporação, o grupo benzoato é benzoato de etila. Não desejando estar ligado a qualquer teoria particular, descobriu-se surpreendentemente e inesperadamente que o precursor de procatalisador de BenMg inibe ou em outros aspectos impede que o éster de 35 silila das presentes composições de procatalisadores se decomponha durante a preparação da composição de procatalisador sólido. Exemplos não-limitativos de

precursores de procatalisadores de BenMg apropriados incluem catalisadores com os nomes comerciais SHAC™ 103 e SHAC™ 310, obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

- 5 A presente composição de procatalisador inclui também um doador interno de elétrons. Quando aqui usado, um doador interno de elétrons é um composto adicionado durante a formação da composição de procatalisador que doa um par de elétrons para um ou mais metais presentes na 10 composição de procatalisador resultante. Não ligado a qualquer teoria particular, acredita-se que o doador interno de elétrons auxilia em regular a formação de sítios ativos melhorando assim a estereosseletividade de catalisador. O doador interno de elétrons é um ou mais de 15 quaisquer dos ésteres de silila e/ou dos ésteres de diol de silila de estruturas (I)-(III) acima divulgadas.

Numa incorporação, a razão molar de magnésio para doador interno de elétrons é de cerca de 100:1 a cerca de 1:1, ou de cerca de 30:1 a cerca de 2:1, ou de cerca de 15:1 a 20 cerca de 3:1.

Numa incorporação, converte-se o precursor de procatalisador num procatalisador sólido via halogenação. A halogenação inclui contatar o precursor de procatalisador com um agente de halogenação na presença 25 de um doador interno de elétrons. Estes componentes formam uma mistura reagente. A halogenação converte a parcela de magnésio presente no precursor de procatalisador num suporte de haleto de magnésio sobre o qual se deposita a parcela de titânio (por exemplo, um 30 haleto de titânio). Não desejando estar ligado a qualquer teoria particular, acredita-se que durante a halogenação o doador interno de elétrons (1) regula a posição de titânio no suporte a base de magnésio, (2) facilita a conversão das parcelas de magnésio e titânio nos 35 respectivos haletos e (3) regula o tamanho de cristalito do suporte de haleto de magnésio durante a conversão. Conseqüentemente, a provisão do doador interno de

elétrons produz uma composição de procatalisador com estereosseletividade.

Numa incorporação, o agente de halogenação é um haleto de titânio tendo a fórmula $Ti(OR^e)_fX_h$ na qual R^e e X estão definidos acima, f é um número inteiro de 0 a 3; h é um número inteiro de 1 a 4, e $f+h$ é igual a 4. Numa incorporação, o agente de halogenação é $TiCl_4$. Numa incorporação adicional, executa-se a halogenação numa mistura reagente que inclui um líquido aromático halogenado ou não halogenado, tais como diclorobenzeno, o-cloro-tolueno, cloro-benzeno, benzeno, tolueno, ou xileno. Já em outra incorporação, executa-se a halogenação usando uma mistura de agente de halogenação e líquido aromático halogenado compreendendo de 40 a 60 por cento em volume de agente de halogenação, por exemplo $TiCl_4$.

Numa incorporação, aquece-se a mistura reagente durante a halogenação. O precursor de procatalisador e o agente de halogenação são contatados inicialmente numa temperatura de $0^\circ C$ a $60^\circ C$, ou de $20^\circ C$ a $30^\circ C$, e se começa o aquecimento numa taxa de 0,1 a $10,0^\circ C/minuto$, ou numa taxa de 1,0 a $5,0^\circ C/minuto$. O doador interno de elétrons pode ser adicionado por último, após um período de contato inicial entre o agente de halogenação e o precursor de procatalisador. As temperaturas de halogenação são de $60^\circ C$ a $150^\circ C$ (ou qualquer valor ou subfaixa entre as referidas temperaturas). A halogenação pode continuar na ausência substancial do doador interno de elétrons por um período de 5 a 60 minutos, ou de 10 a 50 minutos.

Pode-se variar a maneira pela qual se contatam o precursor de procatalisador, agente de halogenação e doador interno de elétrons. Numa incorporação, contata-se, primeiro, o precursor de procatalisador com uma mistura contendo o agente de halogenação e um composto aromático halogenado. Agita-se a mistura resultante e, se desejado, ela pode ser aquecida. A seguir, adiciona-se o

doador interno de elétrons na mesma mistura reagente sem isolar ou recuperar o precursor. O processo anterior pode ser executado num único reator com adição dos vários ingredientes controlados por controle de processo

5 automatizado.

Os tempos de contato do precursor de procatalisador com o doador interno de elétrons são de pelo menos 10 minutos, ou de pelo menos 15 minutos, ou de pelo menos 20 minutos, ou de pelo menos 1 hora numa temperatura de pelo menos
10 25°C, ou de pelo menos 50°C, ou de pelo menos 60°C até uma temperatura de 150°C, ou até de 120°C, ou até de 115°C, ou até de 110°C.

Quando desejado, o procedimento de halogenação pode ser repetido uma, duas, três, ou mais vezes. Numa
15 incorporação, recupera-se o material sólido resultante da mistura reagente e ele é contatado uma ou mais vezes na ausência (ou na presença) dos mesmos (ou diferentes) componentes de doador interno de elétrons com uma mistura do agente de halogenação no composto aromático halogenado
20 por pelo menos cerca de 10 minutos, ou por pelo menos cerca de 15 minutos, ou por pelo menos cerca de 20 minutos, e até cerca de 1 hora, ou até cerca de 45 minutos, ou até cerca de 30 minutos, numa temperatura de pelo menos cerca de 25°C, ou de pelo menos cerca de 50°C,
25 ou de pelo menos cerca de 60°C até uma temperatura de cerca de 150°C, ou de até cerca de 120°C, ou de até cerca de 115°C.

Após o procedimento de halogenação anterior, a composição de procatalisador sólido resultante é separada do meio
30 reagente empregado no processo final, por exemplo, por filtração, para produzir uma torta de filtro úmida. A torta de filtro úmida pode então ser enxaguada ou lavada com um diluente líquido para reagir $TiCl_4$ que não reagiu e, se desejado, pode ser secada para remover líquido
35 residual. Tipicamente, lava-se, uma ou mais vezes, a composição de procatalisador sólido resultante com um "líquido de lavagem", que é um hidrocarboneto líquido,

por exemplo, um hidrocarboneto líquido tais como isopentano, isoctano, iso-hexano, hexano, pentano, ou octano. Depois, a composição de procatalisador sólido pode ser separada e seca ou transformada numa pasta semifluida num hidrocarboneto, especialmente um hidrocarboneto relativamente pesado tal como óleo mineral para armazenamento ou uso posterior.

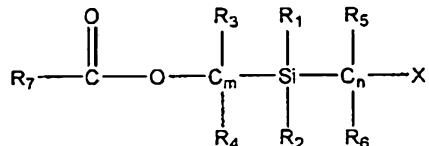
Numa incorporação, a composição de procatalisador sólido resultante tem um conteúdo de titânio de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 6,0 por cento em peso, com base no peso total de sólidos, ou de cerca de 1,0 por cento em peso a cerca de 4,5 por cento em peso, ou de cerca de 1,5 por cento em peso a cerca de 3,5 por cento em peso. Numa incorporação, o doador interno de elétrons pode estar presente na composição de procatalisador numa razão molar de doador interno de elétrons para magnésio de cerca de 0,005:1 a cerca de 1:1, ou de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,4:1. A porcentagem em peso baseia-se no peso total da composição de procatalisador.

Numa incorporação, a composição de procatalisador pode ainda ser tratada por um ou mais dos procedimentos seguintes antes ou após isolamento da composição de procatalisador. Se desejado, a composição de procatalisador pode ser contatada (halogenada) com uma quantidade adicional de haleto de titânio; ela pode ser trocada em condições de metátese com um cloreto de ácido, tal como dicloreto de ftaloila ou cloreto de benzoila; e ela pode ser enxaguada ou lavada, tratada termicamente; ou envelhecida. Os procedimentos adicionais anteriores podem ser combinados em qualquer ordem ou empregados separadamente, ou de modo algum.

Não desejando estar ligado a qualquer teoria particular, acredita-se que (1) halogenação adicional contatando a composição de procatalisador formada anteriormente com um haleto de titânio, especialmente uma solução do mesmo num diluente de hidrocarboneto halogenado, e/ou (2) lavagem adicional da composição de procatalisador formada

- anteriormente com um hidrocarboneto ou com um hidrocarboneto halogenado numa temperatura elevada (100-150°C), resulta em modificação desejada da composição de procatalisador, possivelmente por remoção de determinados 5 compostos metálicos inativos que são solúveis no diluente anterior. Conseqüentemente, numa incorporação, contata-se o procatalisador com um agente de halogenação, tal como uma mistura de haleto de titânio e um diluente de hidrocarboneto halogenado, por exemplo $TiCl_4$ e cloro-10 benzeno, uma ou mais vezes antes do isolamento ou recuperação. Noutra incorporação, lava-se o procatalisador numa temperatura entre 100°C e 150°C com cloro-benzeno ou o-cloro-tolueno uma ou mais vezes antes do isolamento ou recuperação.
- 15 Numa incorporação, provê-se um processo para preparar outra composição de procatalisador. O processo inclui reagir dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol, um precursor de procatalisador de cloreto de magnésio contendo benzoato (BenMg), e um agente de halogenação. A 20 reação pode ocorrer numa mistura reagente. O processo inclui formar uma composição de procatalisador. A formação da composição de procatalisador pode ocorrer via halogenação tal como divulgada anteriormente. A composição de procatalisador inclui uma combinação de uma 25 parcela de magnésio, uma parcela de titânio, e um doador interno de elétrons. O doador interno de elétrons inclui benzoato de etila e dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol.
- Qualquer processo para produzir uma composição de 30 procatalisador pode compreender duas ou mais incorporações aqui divulgadas.
- Numa incorporação, provê-se uma composição de procatalisador que inclui uma combinação de uma parcela de magnésio, uma parcela de titânio, e um doador interno 35 de elétrons. O doador interno de elétrons inclui um éster de silila. Produz-se a composição de procatalisador por meio do procedimento de halogenação anterior que converte

- o precursor de procatalisador e o doador interno de elétrons numa combinação de uma parcela de magnésio e uma parcela de titânio na qual se incorpora o doador interno de elétrons. O doador interno de elétrons pode ser
- 5 qualquer éster de silila aqui divulgado. O precursor de procatalisador a partir do qual se forma a composição de procatalisador pode ser o precursor de parcela de magnésio, o precursor misto de magnésio/titânio, ou o precursor de cloreto de magnésio contendo benzoato.
- 10 Numa incorporação, a parcela de magnésio é um haleto de magnésio. Noutra incorporação, o haleto de magnésio é cloreto de magnésio, ou um aduto de álcool de cloreto de magnésio.
- 15 Numa incorporação, a parcela de titânio é um haleto de titânio. Noutra incorporação, o haleto de titânio é tetracloreto de titânio.
- Numa incorporação, a composição de procatalisador é uma combinação de cloreto de magnésio, cloreto de titânio e o doador interno de elétrons. Noutra incorporação, a
- 20 composição de procatalisador inclui um suporte de cloreto de magnésio sobre o qual se deposita um cloreto de titânio e no qual se incorpora o doador interno de elétrons.
- Numa incorporação, a composição de procatalisador inclui
- 25 de cerca de 0,1% em peso a cerca de 20% em peso de éster de silila. A porcentagem em peso baseia-se no peso total da composição de procatalisador.
- Numa incorporação, o doador interno de elétrons da
- 30 composição de procatalisador é um éster de silila que tem a estrutura (I):



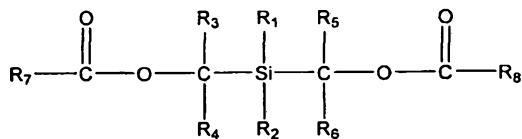
(I)

na qual m e n são os mesmos ou diferentes, e cada um de m e n é um número inteiro de 1 a 5 indicando um grupo

hidrocarbila com o mesmo número de átomos de carbono. R₁-R₇ são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e combinações dos mesmos. X é um grupo doador interno de elétrons divulgado anteriormente para a estrutura (I). O doador interno de elétrons pode compreender uma ou mais incorporações da estrutura (I) tal como divulgado anteriormente.

Numa incorporação, R₇ é selecionado de um grupo contendo anel benzênico. O grupo contendo anel benzênico pode ser opcionalmente substituído com um ou mais dos seguintes: grupos alquila de C₁₋₂₀, grupos alcoxi de C₁₋₂₀, grupos alcoxcarbonila de C₁₋₂₀, átomos de halogênios, e qualquer combinação dos mesmos.

Numa incorporação, a composição de procatalisador inclui um doador interno de elétrons com a estrutura (II) abaixo:



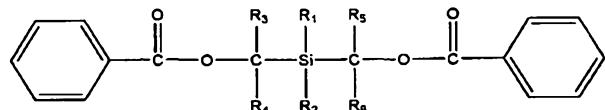
20

(II)

na qual R₁-R₈ são os mesmos ou diferentes. Cada um de R₁-R₈ é selecionado dos substituintes mostrados para a estrutura (II) acima. Numa incorporação, R₇ e R₈ são os mesmos ou diferentes. Seleciona-se cada R₇ e R₈ de um grupo contendo anel benzênico que pode ser opcionalmente substituído com um ou mais dos seguintes: grupos alquila de C₁₋₂₀, grupos alcoxi de C₁₋₂₀, grupos alcoxcarbonila de C₁₋₂₀, átomos de halogênios, e qualquer combinação dos mesmos. O doador interno de elétrons pode compreender uma ou mais incorporações da estrutura (II) tal como divulgado anteriormente.

Numa incorporação, a composição de procatalisador inclui

um doador interno de elétrons com a estrutura (III) seguinte:



(III)

na qual R₁-R₆ são os mesmos ou diferentes, e cada um de R₁-R₆ é selecionado de substituintes dos mostrados para a estrutura (III) acima. O doador interno de elétrons pode compreender uma ou mais incorporações da estrutura (III) tal como divulgado anteriormente.

Numa incorporação, cada um de R₃-R₆ é hidrogênio, R₁ e R₂ são os mesmos ou diferentes, e cada um deles é selecionado de hidrogênio, grupo alquila de C₁-C₆, e combinações dos mesmos. Numa incorporação adicional, seleciona-se cada um de R₁ e R₂ de metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, e combinações dos mesmos.

Numa incorporação, o éster de diol de silila de estrutura (III) inclui R₁ e R₂ que são os mesmos ou diferentes. Cada um de R₁ e R₂ é selecionado de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, e combinações dos mesmos. Cada um de R₃ e R₅ é metila. Cada um de R₄ e R₆ é hidrogênio.

Numa incorporação, a composição de procatalisador inclui um doador interno de elétrons que é selecionado de bis(benzoiloxi)dimetil silano, bis(benzoiloxi)dietil silano, bis(benzoiloxi)etil metil silano, bis(benzoiloxi)isobutil metil silano, e combinações dos mesmos.

A composição de procatalisador pode compreender duas ou mais incorporações aqui divulgadas.

Numa incorporação, provê-se uma composição catalítica. Quando aqui usada, uma "composição catalítica" é uma composição que forma um polímero a base de olefina quando contatada com uma olefina em condições de polimerização. A composição catalítica inclui uma composição de

procatalisador e um co-catalisador. A composição de procatalisador inclui um éster de silila. O éster de silila pode ser qualquer éster de silila ou éster de diol de silila aqui divulgado. A composição catalítica pode conter qualquer composição de procatalisador aqui divulgada. Opcionalmente, a composição catalítica pode incluir um doador interno de elétrons e/ou um agente limitador de atividade.

A composição catalítica inclui um co-catalisador. Quando aqui usado, um "co-catalisador" é uma substância capaz de converter a composição de procatalisador num catalisador ativo de polimerização. O co-catalisador pode incluir hidretos, grupos alquila, ou grupos arila de alumínio, litio, zinco, estanho, berílio, magnésio, e combinações dos mesmos. Numa incorporação, o co-catalisador é um co-catalisador de hidrocarbil alumínio representado pela fórmula R_3Al na qual cada R é um radical alquila, cicloalquila, arila ou hidreto; pelo menos um R é hidrocarbila; dois ou três radicais R podem unir-se numa radical cíclico formando uma estrutura heterocíclica; os radicais R podem ser os mesmos ou diferentes; e cada R, que é um radical hidrocarbila, tem de 1 a 20 átomos de carbono, e preferivelmente de 1 a 10 átomos de carbono. Numa incorporação adicional, cada radical alquila pode ser de cadeia normal ou ramificada e tal radical hidrocarbila pode ser um radical misto, isto é, o radical pode conter grupos alquila, arila e/ou cicloalquila. São exemplos não-limitativos de radicais apropriados: metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, n-pentila, neopentila, n-hexila, 2-metil-pentila, n-heptila, n-octila, i-octila, 2-etil-hexila, 5,5-dimetil-hexila, n-nonila, n-decila, isodecila, n-undecila, n-dodecila, fenila, fenetila, metoxifenila, benzila, tolila, xilila, naftila, metil-naftila, ciclohexila, ciclo-heptila, e ciclo-octila.

São exemplos de compostos de hidrocarbil alumínio apropriados: triisobutil alumínio, tri-hexil alumínio,

hidreto de diisobutil alumínio, hidreto de di-hexil alumínio, di-hidreto de isobutil alumínio, di-hidreto de hexil alumínio, diisobutil hexil alumínio, isobutil dihexil alumínio, trimetil alumínio, trietyl alumínio, 5 tripropil alumínio, triisopropil alumínio, tri-n-butil alumínio, trioctil alumínio, tridecil alumínio, tridodecil alumínio, trifenil alumínio, trinaftil alumínio, e tritolil alumínio. Numa incorporação, o co-catalisador é selecionado de trietyl alumínio, 10 triisobutil alumínio, tri-hexil alumínio, hidreto de diisobutil alumínio, e hidreto de di-hexil alumínio.

Numa incorporação, o co-catalisador é um composto de hidrocarbil alumínio representado pela fórmula R_nAlX_{3-n} na qual $n= 1$ ou 2 , R é alquila, e X é um haleto ou alcóxido.

15 São exemplos não-limitativos de compostos apropriados: metil aluminoxano, isobutil aluminoxano, etóxido de dietil alumínio, cloreto de diisobutil alumínio, tetraetil dialuminoxano, tetrabutil dialuminoxano, tetaisobutil dialuminoxano, cloreto de dietil alumínio, 20 dicloreto de etil alumínio, dicloreto de metil alumínio, e cloreto de dimetil alumínio.

Numa incorporação, o co-catalisador é trietyl alumínio. A razão molar de alumínio para titânio é de cerca de 5:1 a cerca de 500:1, ou de cerca de 10:1 a cerca de 200:1 ou 25 de cerca de 15:1 a cerca de 150:1, ou de cerca de 20:1 a cerca de 100:1. Noutra incorporação, a razão molar de alumínio para titânio é de cerca de 45:1.

Numa incorporação a composição catalítica inclui um doador externo de elétrons. Quando aqui usado, "doador externo de elétrons" é um composto adicionado independentemente de formação de procatalisador e contém pelo menos um grupo funcional que é capaz de doar um par de elétrons para um átomo de metal. Não ligado a nenhuma teoria particular, acredita-se que o doador externo de 30 elétrons melhora a estereoseletividade de catalisador (isto é, reduz material solúvel em xileno no polímero formante).

Numa incorporação, o doador externo de elétrons pode ser selecionado de um ou mais dos seguintes: um alcoxissilano, uma amina, um éter, um carboxilato, uma cetona, uma amida, um carbamato, uma fosfina, um fosfato, 5 um fosfito, um sulfonato, uma sulfona, e/ou um sulfóxido. Numa incorporação, o doador externo de elétrons é um alcoxissilano. O alcoxissilano tem a fórmula geral: SiR_m(OR')_{4-m} (I) onde em cada ocorrência, R é, independentemente, hidrogênio ou um grupo hidrocarbila ou 10 amino opcionalmente substituído com um ou mais substituintes contendo um ou mais heteroátomos do Grupo 14, 15, 16, ou 17, o dito R contendo até 20 átomos não contando hidrogênio e halogênio; R' é um grupo alquila de C₁₋₂₀; e m é 0, 1, 2 ou 3. Numa incorporação R é um grupo 15 alquilarila ou aralquila de C₆₋₁₂, —um grupo cicloalquila de C₃₋₁₂, um grupo alquila de C₁₋₁₂, um grupo alquila ramificado de C₃₋₁₂, ou um grupo amino cíclico ou acíclico de C₃₋₁₂, R' é um grupo alquila de C₁₋₄, e m é 1 ou 2. Exemplos não-limitativos de composições de silanos 20 apropriadas incluem di-ciclopentil dimetoxissilano, di-terciobutil dimetoxissilano, metil ciclo-hexil dimetoxissilano, metil ciclo-hexil dietoxissilano, etil ciclo-hexil dimetoxissilano, difenil dimetoxissilano, diisopropil dimetoxissilano, di-n-propil dimetoxissilano, 25 diisobutil dimetoxissilano, diisobutil dietoxissilano, isobutil isopropil dimetoxissilano, di-n-butil dimetoxissilano, ciclopentil trimetoxissilano, isopropil trimetoxissilano, n-propil trimetoxissilano, n-propil trietoxissilano, etil trietoxissilano, 30 tetrametoxissilano, tetraetoxissilano, dietilamino trietoxissilano, ciclopentil pirrolidino dimetoxissilano, bis(pirrolidino)dimetoxissilano, bis(per-hidroisoquinolino)dimetoxissilano, e dimetil dimetoxissilano. Numa incorporação, a composição de 35 silano é di-ciclopentil dimetoxissilano (DCPDMS), metil ciclo-hexil dimetoxissilano (MChDMS), ou n-propil trimetoxissilano (NPTMS), e qualquer combinação dos

mesmos.

Numa incorporação, o doador externo de elétrons é di-ciclopentil dimetoxissilano. Noutra incorporação, o doador externo de elétrons é n-propil trimetoxissilano.

5 Numa incorporação, o doador externo de elétrons pode ser uma mistura de pelo menos dois alcoxissilanos. Numa incorporação adicional, a mistura pode ser constituída de di-ciclopentil dimetoxissilano e um ou mais dos seguintes: metil ciclo-hexil dietoxissilano, di-n-butil 10 dimetoxissilano, diisobutil dietoxissilano, n-propil trietoxissilano, etil trietoxissilano, tetramatetoxissilano, tetraetoxissilano, e combinações dos mesmos.

Numa incorporação, o doador externo de elétrons é 15 selecionado de um ou mais dos seguintes: um benzoato, um succinato, ou e/ou um éster de diol. Numa incorporação, o doador externo de elétrons é 2,2,6,6-tetrametil piperidina. Noutra incorporação, o doador externo de elétrons é um diéter.

20 Numa incorporação, a composição catalítica inclui um agente limitador de atividade (ALA). Quando aqui usado, um "agente limitador de atividade" ("ALA") é um material que reduz a atividade de catalisador em temperatura elevada (isto é, temperatura maior que cerca de 85°C). Um 25 ALA ou impede diferentemente distúrbio no reator de polimerização e garante continuidade do processo de polimerização. Tipicamente, a atividade de catalisadores Ziegler-Natta aumenta quando se eleva a temperatura do reator. Tipicamente, os catalisadores Ziegler-Natta 30 mantêm também elevada atividade próximos da temperatura de ponto de amolecimento do polímero produzido. O calor gerado pela reação exotérmica de polimerização pode fazer com que as partículas poliméricas formem aglomerados e, finalmente podem levar à interrupção de continuidade do 35 processo de produção do polímero. O ALA reduz a atividade de catalisador em temperatura elevada, impedindo assim distúrbio no reator, reduzindo (ou impedindo) aglomeração

de partículas, e garantindo continuidade do processo de polimerização.

O agente limitador de atividade pode ser um éster de ácido carboxílico, um diéter, um éster de diol, um 5 poli(glicol alquilênico), e combinações dos mesmos. O éster de ácido carboxílico pode ser um éster de ácido mono ou policarboxílico alifático ou aromático. Exemplos não-limitativos de ésteres de ácidos carboxílicos apropriados incluem benzoato de metila e de etila, p-10 metoxibenzoato de etila, p-etoxibenzoato de metila, p- etoxibenzoato de etila, acrilato de etila, metacrilato de metila, acetato de etila, p-clorobenzoato de etila, p-aminobenzoato de hexila, naftenato de isopropila, toluato de n-amila, ciclo-hexanoato de etila e pivalato de propila. 15

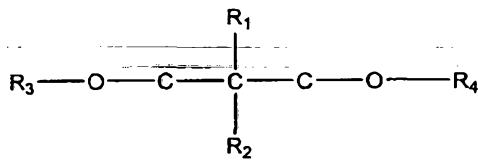
Exemplos não-limitativos de ésteres de ácidos policarboxílicos apropriados incluem ftalato de dimetila, ftalato de dietila, ftalato de di-n-propila, ftalato de diisopropila, ftalato de di-n-butila, ftalato de 20 diisobutila, ftalato de di-terciobutila, ftalato de diisoamila, ftalato de di-tercioamila, ftalato de di-neopentila, ftalato de di-2-etil-decila.

O éster de ácido carboxílico alifático pode ser um éster de ácido alifático de C₄-C₃₀, pode ser um mono ou poli 25 (dois ou mais) éster, pode ser de cadeia normal ou ramificada, pode ser saturado ou insaturado, e qualquer combinação dos mesmos. O éster de ácido alifático de C₄-C₃₀, também pode ser substituído com um ou mais substituintes contendo heteroátomo de Grupo 14, 15 ou 16.

30 Exemplos não-limitativos de ésteres de ácidos alifáticos de C₄-C₃₀ incluem ésteres de alquila de C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos alifáticos de C₈₋₂₀, mono e diésteres de alila de C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos alifáticos de C₈₋₂₀, ésteres de alquila de C₁₋₄ de ácidos 35 monocarboxílicos e dicarboxílicos alifáticos de C₈₋₂₀, e derivados de mono ou policarboxilatos de C₄₋₂₀ de (poli)glicóis de C₂₋₁₀₀ ou de (poli)glicóis éteres de

C_{2-100} . Numa incorporação adicional, o éster de ácido alifáticos de C_4-C_{30} pode ser um miristato, sebaçato, mono ou diacetatos de (poli) (glicol alquilênico), mono ou di-miristatos de (poli) (glicol alquilênico), mono ou dilauratos de (poli) (glicol alquilênico), mono ou dioleatos de (poli) (glicol alquilênico), triéster de glicerila de ácidos carboxílicos alifáticos de C_{2-40} , e misturas dos mesmos. Numa incorporação adicional, o éster alifático de C_4-C_{30} é miristato de isopropila ou sebaçato de di-n-butila.

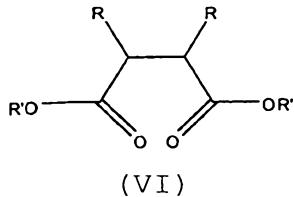
Numa incorporação, o agente limitador de atividade inclui um diéter. O diéter pode ser um dialquil éter representado pela estrutura (V) seguinte:



(V)

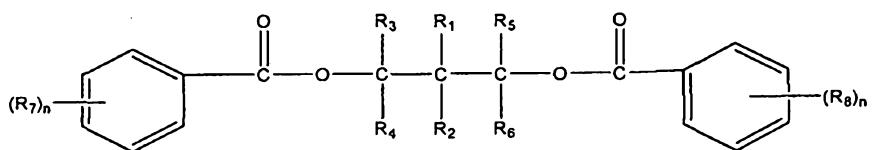
na qual R_1 a R_4 são, independentemente uns dos outros, um grupo alquila, arila ou aralquila tendo até 20 átomos de carbono, que pode conter, opcionalmente, um heteroátomo do Grupo 14, 15, 16, ou 17, e R_1 e R_2 podem ser um átomo de hidrogênio. R_1 e R_2 também podem ligar-se para formar uma estrutura cíclica, tal como ciclopentadieno ou fluoreno. O dialquil éter pode ser de cadeia normal ou ramificada, e pode incluir um ou mais dos seguintes grupos: radicais alquila, cicloalifático, arila, alquilarila ou arilalquila com 1-18 átomos de carbono, e hidrogênio.

Numa incorporação, o agente limitador de atividade inclui uma composição de succinato tendo a estrutura (VI) seguinte:



(VI)

na qual R e R' pode ser os mesmos ou diferentes, R e/ou R' incluindo um ou mais dos seguintes grupos: grupo alquila linear ou ramificado, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila, contendo opcionalmente heteroátomos. Uma ou mais estruturas em anel podem ser formadas via uma ou ambas posições de átomo de carbono. Numa incorporação, o agente limitador de atividade inclui um éster de diol representado pela estrutura (VII) seguinte:



10

(VII)

na qual n é um número inteiro de 1 a 5, R₁ e R₂ podem ser os mesmos ou diferentes, e cada um deles pode ser selecionado de hidrogênio, de grupo metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, alila, fenila, ou fenila halogenado. R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, e R₈ podem ser os mesmos ou diferentes, e cada um deles pode ser selecionado de hidrogênio, halogênio, e grupo hidrocarbila substituído ou não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono. Opcionalmente, os grupos R₁-R₆ podem conter um ou mais heteroátomos substituindo carbono, hidrogênio ou ambos, o heteroátomo selecionado de nitrogênio, enxofre, silício, fósforo ou um halogênio. Quaisquer dos grupos R₁-R₆ podem ligar-se para formar uma estrutura cíclica. R₇ e R₈ podem ser os mesmos ou diferentes, podem ligar-se a qualquer átomo de carbono das posições 2, 3, 4, 5, e 6 do anel fenila.

Numa incorporação, o doador externo de elétrons e o agente limitador de atividade podem ser adicionados separadamente no reator. Noutra incorporação, doador externo de elétrons e o agente limitador de atividade podem ser misturados com antecedência e depois adicionados no reator como uma mistura. Na mistura, pode-se usar mais que um doador externo de elétrons ou mais

que um agente limitador de atividade. Numa incorporação, a mistura é de di-ciclopentil dimetoxissilano e miristato de isopropila, di-ciclopentil dimetoxissilano e laurato de poli(glicol etilênico), di-ciclopentil dimetoxissilano e 5 miristato de isopropila e dioleato de poli(glicol etilênico), metil ciclo-hexil dimetoxissilano e miristato de isopropila, n-propil trimetoxissilano e miristato de isopropila, di-ciclopentil dimetoxissilano e n-propil trietoxissilano, e di-ciclopentil dimetoxissilano e 10 tetraetoxissilano e miristato de isopropila, e combinações dos mesmos.

Numa incorporação, a composição catalítica inclui qualquer um dos doadores externos de elétrons em combinação com qualquer um dos agentes limitadores de 15 atividade anteriores.

A presente composição catalítica pode compreender duas ou mais incorporações aqui divulgadas.

Numa incorporação, provê-se um processo para produzir um polímero a base de olefina. O processo inclui contatar 20 pelo menos uma olefina com uma composição catalítica em condições de polimerização. A composição catalítica inclui um éster de silila. O éster de silila pode ser qualquer éster de silila aqui divulgado. O processo inclui ainda formar um polímero a base de olefina.

25 Numa incorporação, a composição catalítica inclui uma composição de procatalisador e um co-catalisador. A composição de procatalisador pode ser qualquer composição de procatalisador aqui divulgada. Semelhantemente, o co-catalisador pode se qualquer co-catalisador aqui 30 divulgado. A composição catalítica pode incluir um doador externo de elétrons e/ou um agente limitador de atividade anteriormente divulgados.

Numa incorporação, o polímero a base de olefina pode ser uma olefina a base de propileno, uma olefina a base de etileno, e combinações das mesmas. Numa incorporação, o polímero a base de olefina é um polímero a base de propileno.

Um ou mais monômeros olefínicos podem ser introduzidos num reator de polimerização para reagir com o catalisador e para formar um polímero (ou um leito fluidizado de partículas poliméricas). Exemplos não-limitativos de monômeros olefínicos apropriados incluem etileno, propileno, α -olefinas de C₄-20, tais como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno e similares; diolefinas de C₄-20, tais como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e di-ciclopentadieno; compostos aromáticos vinílicos de C₈-40 incluindo estireno, o-, m-, e p-metil-estireno, divinil-benzeno, vinil-bifenilo, vinil-naftaleno; e compostos aromáticos vinílicos de C₈-40 substituídos com halogênio tais como cloro-estireno e flúor-estireno.

Quando aqui usadas, "condições de polimerização" são parâmetros de temperatura e pressão dentro de um reator de polimerização apropriado para promover polimerização entre a composição catalítica e uma olefina para formar o polímero desejado. O processo de polimerização pode ser um processo de polimerização em fase gasosa, em lama, ou em massa, operando em um, ou mais que um reator de polimerização.

Numa incorporação, a polimerização ocorre via polimerização em fase gasosa. Quando aqui usada, "polimerização em fase gasosa" é a passagem de um meio fluidizante ascendente, o meio fluidizante contendo um ou mais monômeros na presença de um catalisador através de um leito fluidizado de partículas poliméricas mantido num estado fluidizado pelo meio fluidizante. "Fluidização", "fluidizado", ou "fluidizante" é um processo de contato gás-sólido no qual um leito de partículas poliméricas finamente divididas é levantado e agitado por uma corrente ascendente de gás. A fluidização ocorre num leito de particulados quando um fluxo ascendente de fluido através dos interstícios do leito de partículas alcança um diferencial de pressão e um incremento de

catalisador e misturado com a composição de procatalisador (pré-mistura) antes do contato entre a composição catalítica e a olefina. Noutra incorporação, o doador externo de elétrons e/ou o agente limitador de atividade podem ser adicionados, independentemente, no reator de polimerização. Numa incorporação, o doador externo de elétrons é di-ciclopentil dimetoxissilano ou n-propil trimetoxissilano.

Noutra incorporação, a composição catalítica inclui di-ciclopentil dimetoxissilano ou n-propil trimetoxissilano e um agente limitador de atividade tal como miristato de isopropila.

Numa incorporação, produz-se um homopolímero de polipropileno num primeiro reator. O conteúdo do primeiro reator é subsequentemente transferido para um segundo reator no qual se introduz etileno. Isto resulta na produção de um copolímero de propileno/etileno no segundo reator.

Numa incorporação, forma-se um homopolímero de polipropileno via introdução de propileno e qualquer uma das presentes composições de procatalisadores, co-catalisadores, doadores externos de elétrons, e agentes limitadores de atividade no primeiro reator. Introduz-se o homopolímero de polipropileno no segundo reator juntamente com etileno (e opcionalmente propileno) e opcionalmente um doador externo de elétrons e/ou opcionalmente um agente limitador de atividade. O doador externo de elétrons e o agente limitador de atividade podem ser iguais ou diferentes dos respectivos componentes usados no primeiro reator. Isto produz um copolímero de propileno/etileno (tal como um copolímero de impacto) no segundo reator.

Numa incorporação, a olefina é propileno. O processo inclui formar um polímero a base de propileno tendo uma taxa de fluxo de fundido (MFR) de cerca de 0,01 g/10 min a cerca de 800 g/10 min, ou de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 200 g/10 min, ou de cerca de 0,5 g/10 min a

cerca de 150 g/10 min. Numa incorporação adicional, o polímero a base de propileno é um homopolímero de polipropileno.

- Numa incorporação, a olefina é propileno. O processo inclui formar um polímero a base de propileno tendo um conteúdo de solúveis em xileno de cerca de 0,5% a cerca de 10%, ou de cerca de 1% a cerca de 8%, ou de cerca de 1% a cerca de 4%. Numa incorporação adicional, o polímero a base de propileno é um homopolímero de polipropileno.
- Numa incorporação, a olefina é propileno. O processo inclui formar um polímero a base de propileno tendo uma polidispersão (PDI) de cerca de 4 a cerca de 20, ou de cerca de 4 a cerca de 20, ou de cerca de 5 a cerca de 10, ou de cerca de 6 a cerca de 8. Numa incorporação adicional, o polímero a base de propileno é um homopolímero de polipropileno.

Numa incorporação, a olefina é propileno. O processo inclui formar um polímero a base de propileno tendo um módulo de flexão de cerca de 200 kpsi a cerca de 400 kpsi, ou de cerca de 220 kpsi a cerca de 390 kpsi, ou de cerca de 230 kpsi a cerca de 350 kpsi, ou de cerca de 240 kpsi a cerca de 320 kpsi. Numa incorporação adicional, o polímero a base de propileno é um homopolímero de polipropileno.

O presente processo para produzir um polímero a base de olefina pode compreender duas ou mais incorporações aqui divulgadas.

Não desejando estar ligado a qualquer teoria particular, acredita-se que as presentes composições catalíticas com doador interno de elétrons de éster de silila e/ou de éster de diol de silila produzem polímeros a base de olefinas com uma distribuição de peso molecular mais ampla quando comparadas a composições de procatalisador com um precursor de procatalisador semelhante e um doador interno de elétrons convencional. Por exemplo, as presentes composições catalíticas produzem polímeros a base de propileno com uma PDI mais ampla e um módulo de

flexão maior quando comparadas com polímeros a base de propileno preparados a partir de catalisadores semelhantes tendo um doador interno de elétrons de ftalato.

5 Definições

Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos aqui dirão respeito à Tabela Periódica dos Elementos publicada e registrada, por CRC Press, Inc., 2003. Igualmente, quaisquer referências a um Grupo ou Grupos 10 serão a um Grupo ou Grupos mostrados nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema IUPAC para numerar grupos. Salvo se declarado ao contrário, implícito do contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso. Para propósitos 15 de prática de patente dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente, ou publicação aqui referida, pela presente se incorporam por referência em sua totalidade (ou a versão U.S. equivalente da mesma também se incorpora por referência) especialmente com 20 respeito à divulgação de técnicas sintéticas, definições (na extensão não inconsistente com quaisquer definições aqui providas) e conhecimento geral na técnica.

O termo "compreendendo" e derivados do mesmo não têm a intenção de excluir a presença de qualquer componente, 25 etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo seja ou não divulgado aqui. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições aqui reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" pode incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto adicional quer polimérico ou diferente, salvo 30 se declarado ao contrário. Em contrapartida, o termo "consistindo essencialmente de" exclui da abrangência de qualquer recitação posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais à operabilidade. O termo "consistindo de" 35 exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou listado. O termo "ou", salvo se declarado contrariamente, refere-se aos membros

listados individualmente assim como em qualquer combinação.

Qualquer faixa numérica aqui mencionada, inclui todos os valores do valor inferior ao valor superior, em 5 incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos 2 unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se for declarado que a quantidade de um componente, ou um valor de uma propriedade física ou de composição, tal 10 como, por exemplo, quantidade de um componente de mistura, temperatura de amolecimento, índice de fusão, etc., está entre 1 e 100, pretende-se que todos os valores individuais, tais como, 1, 2, 3, etc., e todas as subfaixas, tais como, 1 a 20, 55 a 70, 97 a 200, etc., 15 são expressamente enumerados neste relatório. Para valores que sejam menores que um, considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, quando apropriado. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de 20 valores numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo enumeradas serão consideradas como estando expressamente declaradas neste pedido de patente. Faixas numéricas que foram mencionadas, aqui discutidas, com referência a índice de fusão, taxa de fluxo de fundido, e outras 25 propriedades.

Quando aqui usados, os termos "mistura" e "mistura polimérica" significam uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível (não separada em fases em nível molecular). Tal mistura pode 30 ou não ser separada em fases. Tal mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, determinadas por espectroscopia de transmissão eletrônica, espalhamento de luz, espalhamento de raios-X, e outros métodos conhecidos na técnica.

35 Quando usado aqui, o termo "composição" inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, assim como produtos de reação e produtos de decomposição

formados a partir dos materiais da composição.

"Polímero" significa um composto macromolecular preparado polimerizando monômeros de mesmo tipo ou de tipos diferentes. "Polímero" inclui homopolímeros, copolímeros,

5 terpolímeros, interpolímeros, e assim por diante. O termo "interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos de monômeros ou comonômeros. Ele inclui, mais não se limita a, copolímeros (que usualmente se refere aos polímeros 10 preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros ou comonômeros), terpolímeros (que usualmente se refere a polímeros preparados a partir de três tipos diferentes de monômeros ou comonômeros), tetrapolímeros (que usualmente se refere a polímeros preparados a partir de quatro tipos 15 diferentes de monômeros ou comonômeros), e similares.

O termo "interpolímero", quando usado aqui, refere-se aos polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Portanto, o termo genérico interpolímero inclui o termo copolímero, 20 usualmente empregado para se referir aos polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados a partir de mais que dois tipos diferentes de monômeros.

Quando aqui usado, o termo "polímero a base de olefina" é 25 um polímero contendo em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de uma olefina, por exemplo etileno ou propileno, com base no peso do polímero. Exemplos não-limitativos de polímeros a base de olefina incluem polímeros a base de etileno e polímeros a 30 base de propileno.

Quando aqui usado, o termo "polímero a base de etileno" refere-se a um polímero que comprehende uma porcentagem em peso majoritária de monômero de etileno polimerizado (com base no peso do polímero), e opcionalmente pode 35 compreender pelo menos um comonômero polimerizado.

Quando aqui usado, o termo "interpolímero de etileno/α-olefina" refere-se a um interpolímero que comprehende uma

porcentagem em peso majoritária de monômero de etileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis), e pelo menos uma α -olefina polimerizada.

Quando aqui usado, o termo "polímero a base de propileno"

5 refere-se a um polímero que compreende uma porcentagem em peso majoritária de monômero de propileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis), e opcionalmente pode compreender pelo menos um comonômero polimerizado.

10 Quando aqui usado, o termo "alquila" refere-se a um radical de hidrocarboneto acíclico, saturado ou insaturado, ramificado ou não-ramificado. Exemplos não-limitativos de radicais alquila apropriados incluem metila, etila, n-propila, i-propila, 2-propenila (ou alila), vinila, n-butila, t-butila, i-butila (ou 2-metil-propila), etc. Os radicais alquila têm de 1 a 20 átomos de carbono.

15 Quando aqui usado, o termo "alquila substituído" refere-se a um radical alquila tal como há pouco descrito no qual um ou mais átomos de hidrogênio ligados a qualquer carbono do radical alquila são substituídos por outro grupo tais como halogênio, arila, arila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, hetero-cicloalquila, hetero-cicloalquila substituído, alquila halogenado, hidroxi, amino, fosfeto, alcoxi, tio, nitro, e combinações dos mesmos. Os grupos alquila substituído incluem, por exemplo, benzila, trifluor-metila e similares.

20 Quando aqui usado, o termo "arila" refere-se a um substituinte aromático que pode ser um único anel aromático ou múltiplos anéis aromáticos que estão fundidos, ligados covalentemente, ou ligados a um grupo comum tal como uma parcela de etileno ou metileno. Os anéis aromáticos podem incluir fenila, naftila, antracenila, e bifenila, entre outros. Os grupos arila têm de 6 a 20 átomos de carbono.

Métodos de teste

Determina-se módulo de flexão de acordo com ASTM D790-00. Determina-se taxa de fluxo de fundido (também chamada de taxa de fluxo de matéria fundida) de acordo com o método de teste ASTM D 1238-01 a 230°C com um peso de 2,16 kg para polímeros a base de propileno.

Medem-se solúveis em xileno usando um método de NMR de ¹H rescrito na patente U.S. nº 5.539.309, cujo conteúdo inteiro aqui se incorpora por referência.

Mede-se polidispersão (ou índice de polidispersão) (PDI) com um reômetro AR-G2 que é um espectrômetro dinâmico de controle de tensão fabricado por TA Instruments usando um método de acordo com Zeichner G.R., Patel G.R. (1981) Proc. "A Comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology" do 2º Congresso Mundial de Engenharia Química, Montreal, Canadá. Usa-se um forno ETC para controlar a temperatura em 180°C ± 0,1°C. Usa-se nitrogênio para purgar o interior do forno para impedir degradação da amostra por oxigênio e umidade. Usa-se um par de cones de 25 mm de diâmetro e prendedor de amostra na placa. As amostras são moldadas por compressão em placas de 50 mm x 100 mm x 2 mm. As amostras são então cortadas em quadrados de 19 mm de lado e carregadas no centro da placa de fundo. A geometria do cone superior é (1) ângulo de cone: 5:42:20 (grau:min:s); (2) Diâmetro: 25 mm; (3) Espaçamento de truncamento: 149 microns. A geometria da placa de fundo é cilindro de 25 mm.

Procedimento de teste:

- O cone e o prendedor de amostra na placa são aquecidos num forno ETC a 180°C por 2 horas. Depois, o afastamento é zerado sob uma camada de gás nitrogênio.
- Eleva-se o cone a 2,5 mm e se carrega a amostra no topo da placa de fundo.
- Inicia-se a cronometragem para 2 minutos.
- O cone superior é imediatamente abaixado para permanecer levemente sobre o topo da amostra observando a força normal.
- Após dois minutos a amostra é apertada para baixo até

afastamento de 165 microns por abaixamento do cone superior.

• Observa-se a força normal. Quando a força normal baixa para < 0,05 Newton (N), remove-se com uma espátula o excesso de amostra da borda do cone e do prendedor de amostra na placa.

• Abaixa-se novamente o cone até o afastamento de truncamento que é de 149 microns.

• Executa-se um teste de varrimento de freqüência oscilatória nestas condições:

1. Teste retardado a 180°C por 5 minutos.

2. Freqüências: 638,3 r/s a 0,1 r/s.

3. Taxa de aquisição de dados: 5 pontos/dezena.

4. Deformação: 10%.

• Quando o teste é completado, detecta-se o módulo de transição (°C) pelo programa de análise dados de melhoria de reologia fornecido por TA Instruments.

• PDI= 100.000 ÷ Gc (em unidade Pa)

Para exemplificar sem limitar, prover-se-ão agora exemplos da presente divulgação.

I. Síntese de éster de diol de silila

Procedimento geral para bis(clorometil)dialquil silano:

Um balão de três gargalos de 500 mL equipado com um condensador de refluxo e se carrega um funil de decantação com 50 mmol de bis(clorometil)metil cloro silano (bis(clorometil)dicloro silano para derivado de dietila) e 200 mL de éter anidro. Adicionam-se no balão com agitação 50 mmol (120 mmol para derivado de dietila) de cloreto de alquil magnésio/brometo em éter. A solução

é agitada por 30 minutos, e levada a refluxo com aquecimento. Monitora-se o progresso de reação com GC. Após o término da reação, a mistura é resfriada até temperatura ambiente, e então o balão é colocado num banho de gelo/água e a reação é temperada com água. Após separação, a camada aquosa é extraída, três vezes, com éter. O extrato de éster combinado é lavado uma vez com salmoura, e seco em sulfato de sódio. Após filtração, o

filtrado é concentrado, e o resíduo é destilado a vácuo para produzir um óleo incolor. Os rendimentos para estas preparações são usualmente de cerca de 85%. Os dados espectrais de NMR de ^1H (Brüker de 500 MHz) são mostrados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Dados de NMR de próton para bis(clorometil)dialquil silanos

Composto	Estrutura	Dados espetrais de NMR de ^1H em CDCl_3 , 500 MHz, δ (ppm)
Bis(clorometil)-dimetil silano		
Bis(clorometil)-dietil silano		2,94 (s, 4H), 1,03 (t, 6H), 0,81 (q, 4H)
Bis(clorometil)-etil metil silano		2,89 (s, 4H), 0,99 (t, 3H), 0,76 (q, 2H), 0,20 (s, 3H)
Bis(clorometil)-isobutil metil silano		2,96 (s, 4H), 1,85 (heptat, 1H), 0,98 (d, 6H), 0,80 (d, 2H), 0,23 (s, 3H)

O bis(clorometil)dimetil silano foi adquirido de Gelest, Inc., Morrisville, PA.

- Carregou-se um balão de fundo redondo de 500 mL com três gargalos com 25 mmol de dicloro dimetil silano, 50 mmol de bromo-cloro-metano e 150 mL de THF anidro. Resfria-se o balão até -78°C com um banho de gelo-seco/acetona. A esta solução adiciona-se em gotas 20 mL de solução 2,5 M de butil lítio em hexanos por um período de 20 minutos. Após o término da adição, a mistura é agitada nesta temperatura por mais 20 minutos, e depois aquecida até temperatura ambiente durante um período de 1 hora. A mistura é temperada com uma solução saturada de NH_4Cl . Após separação, a camada aquosa é extraída com éter (3 x 50 mL), e o extrato de éter combinado é lavado uma vez com salmoura e seco com sulfato de sódio. Após filtração, o filtrado é concentrado. O resíduo é destilado a vácuo para produzir um óleo incolor. O rendimento é de cerca de

70%.

Procedimento geral para bis(benzoiloxi metil)dialquil silano:

Carrega-se um balão de fundo redondo de 1000 mL com 0,4 mol de bis(clorometil)dialquil silano, 12,8 g (0,08 mol) de benzoato de potássio, e 400 mL de DMF anidro. Aquece-se a mistura a 100°C com agitação vigorosa. Após 6 a 8 horas, a mistura é resfriada até temperatura ambiente, e depois vertida em 400 mL de gelo/água. A mistura é extraída com éter (3 x 200 mL). O extrato de éter combinado é lavado uma vez com salmoura e seco com 50 g de sulfato de sódio. Após filtração, o filtrado é concentrado e destilado a vácuo com um Kugelrohr ou purificado por cromatografia de coluna de vaporização rápida para produzir um óleo incolor. A Tabela 4 mostra os dados espectrais de NMR de ¹H. Os rendimentos para estas preparações são usualmente próximos de 80%.

Tabela 4 - Dados de NMR de próton para ésteres de diol de silila

Composto	Estrutura	Dados espectrais de NMR de ^1H em CDCl_3 , δ (ppm)
Bis(benzoiloxi)-dimetil silano (IED 1)		8,00 (d, 4H), 7,55 (t, 2H), 7,40 (t, 4H), 4,20 (s, 4H), 0,30 (s, 6H)
Bis(benzoiloxi)-dietyl silano (IED 2)		8,02 (d, 4H), 7,56 (t, 2H), 7,42 (t, 4H), 4,27 (s, 4H), 1,11 (t, 4H), 0,86 (q, 6H)
Bis(benzoiloxi)-etil metil silano (IED 3)		8,00 (d, 4H), 7,54 (t, 2H), 7,40 (t, 4H), 4,21 (s, 4H), 1,08 (t, 3H), 0,83 (q, 2H), 0,26 (s, 6H)
Bis(benzoiloxi)-isobutil metil silano (IED 4)		8,00 (d, 4H), 7,54 (t, 2H), 7,40 (t, 4H), 4,20 (s, 4H), 1,92 (heptat, 1H), 1,00 (d, 6H), 0,86 (d, 2H), 0,30 (s, 3H)

III. Composições de procatalisadores

Carrega-se um precursor de procatalisador, de acordo com o peso mostrado na Tabela 5, num balão equipado com agitação mecânica e com filtração inferior. Introduz-se 5 60 mL de uma mistura de solventes de $TiCl_4$ e clorobenzeno (1/1 em volume) no balão e depois se adicionam 2,52 mmol de doador interno de elétrons. A mistura é aquecida até a temperatura de reação desejada (indicada na Tabela 6) e ela é mantida por 60 minutos com agitação 10 a 250 rpm antes de filtrar o líquido. Adiciona-se, novamente, 60 mL da mistura de solventes e se permite que a reação continue na mesma temperatura desejada por 60 minutos com agitação seguida por filtração. Repete-se uma vez este processo. Usa-se 70 mL de isoctano para lavar o 15 sólido resultante em temperatura ambiente. Após remoção do solvente por filtração, o sólido é secado por fluxo de N_2 .

Tabela 5

Precursor de procatalisador	Peso
MgTi-1	3,0 g
ME	3,0 g
SHAC™ 310	2,0 g
0074-45-1	3,24 g

MgTi-1 (um MgTi) é um precursor de Mg/Ti misturado com 20 composição de $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$. ME (um MgMo) indica etóxido de magnésio. SHAC™ 310 é um procatalisador contendo benzoato (um precursor de procatalisador preparado a partir de um precursor de procatalisador de MgTi e um doador interno de elétrons de benzoato de etila) 25 preparado de acordo com o Exemplo 2 na patente U.S. nº 6.825.146, todo o conteúdo da mesma aqui incorporado por referência. O composto 0074-45-1 é um aduto de EtOH de $MgCl_2$ após remoção parcial de EtOH em ~90°C em fluxo de N_2 . O conteúdo de Ti de cada uma das composições de 30 procatalisadores resultante está listado na Tabela 6.

Tabela 6 - Composições de procatalisadores

Descrição (IED/Precursor)	ID #	% de Ti	DIBP % em peso	Éster de diol, % peso	EB % em peso
IED 1/MgTi@115 °C	2549-8-1	2,33		NM	NM
IED 1/Mg(OEt) ₂ @100 °C	1332-46-3	5,24		12,05	2,36
IED 1/MgCl ₂ .EtOH@100 °C	1332-46-4	4,04		14,25	1,03
*DE/MgTi@115 °C	1332-45-1	2,79		NM	0,11
*DIBP/MgTi@115 °C	2549-8-2	2,84	NM		
*DIBP/MgTi@115 °C	1332-45-2	3,22	13,56		
IED 1/SHAC™ 310@100 °C	2521-19-2	3,27		NM	0,20
IED 1/SHAC™ 310@100 °C	2549-8-3	2,44		NM	NM
IED 1/SHAC™ 310@100 °C	1332-46-1	2,62		15,12	0,39
DE/SHAC™ 310@100 °C	1332-45-3	2,46		NM	0,45
*DIBP/SHAC™ 310@100 °C	2521-19-3	3,49	17,62		1,00
*DIBP/SHAC™ 310@100 °C	2549-8-4	3,90	NM		NM
*DIBP/SHAC™ 310@100 °C	1332-44-1	3,40	23,95		1,20
*DIBP/SHAC™ 310@100 °C	1332-45-4	3,80	20,59		1,27
IED 2/SHAC™ 310@100 °C	1332-44-2	3,19		NM	0,31
IED 3/SHAC™ 310@100 °C	1332-44-3	2,86		NM	0,58
IED 4/SHAC™ 310@100 °C	1332-44-4	3,06		NM	2,62

*= Comparativo

DE= Dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol

DIBP= Ftalato de diisobutila

5 IED= Doador interno de elétrons (da Tabela 4)

% em peso= com base no peso total de procatalisador

NM= não medido

III. Polimerização

Executa-se a polimerização em propileno líquido numa autoclave de 1 galão. Após acondicionamento, os reatores são carregados com 1375 g de propileno e uma quantidade-alvo de hidrogênio e levados a 62 °C. Adiciona-se o doador interno de elétrons (ou DCPDMS ou NPTMS) numa solução 0,27 M de trietil alumínio em isoctano, uma pasta semifluída de catalisador a 5% em peso em óleo mineral (tal como indicado nas tabelas de dados abaixo) e pré-misturados em temperatura ambiente por 20 minutos antes de serem injetados no reator para iniciar a polimerização. Os componentes de catalisador pré-misturados são lançados no reator com isoctano usando uma bomba de injeção de catalisador de alta pressão. Após

liberação de calor, a temperatura é controlada a 67°C. O tempo total de polimerização é de 1 hora. O desempenho de catalisador e as propriedades do polímero resultante são providos nas Tabelas 7-10.

Tabela 7 - Desempenho de catalisadores preparados a partir de precursores de procatalisadores de MgMo e MgTi

Descrição procat.	Cat. n°	EED	Cat. (mg)	TEA1 (mmol)	Al / EED	H ₂ cm ³	Atividade (kg/g-h)	BD (g/cm ³)	MF	XS %peso	PDI	Módulo (kpsi)
IED 1/MgTi@115°C	2549-8-1	DCPDMS	17,4	2,00	8	2000	11,8	0,31	1,9	5,03	5,38	
IED 1/ (EtOH) ₂ @100°C	1332-46-3	DCPDMS	14,6	2,00	8	5000	8,8	0,20	79,1	7,59		
MgCl ₂ .n(EtOH) @100 °C			14,6	2,00	8	400	8,4	0,19	2,0	8,11	6,14	
IED 1/ *DE/MgTi@115°C	1332-46-4	DCPDMS	17,4	2,00	8	3000	12,9	0,32	6,8	5,88		
*DIBP/MgTi@115°C	1332-45-1	DCPDMS	15,7	2,00	8	400	7,6	0,31	1,4	7,96	7,73	
	2549-8-2	DCPDMS	11,8	2,00	8	1870	8,9	0,23	2,0	6,02	6,85	
	1332-45-2	DCPDMS	11,6	2,00	8	1250	39,6	0,40	4,7	3,34	4,92	
												214

*= Comparativo

BD= Densidade aparente estabelecida

DCPDMS= di-ciclopentil dimetilsiloxano

DE= Dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol

DIBP= Ftalato de diisobutila

EED= Doador externo de elétrons

IED= Doador interno de elétrons

MF= Taxa de fluxo de fundido (g/10 minutos)

XS= Solúveis em xileno

Os dados na Tabela 7 mostram que os procatalisadores preparados usando éster de diol de silila IED 1 conduzem a polímeros a base de propileno tendo PDI significativamente mais ampla quando comparados com 5 polímeros a base de propileno produzidos a partir de um procatalisador contendo DIPB como doador interno de elétrons.

Tabela 8 - Desempenho de catalisadores preparados a partir de precursor de procatalisador de BenMg

Descrição procat.	Cat. n°	EED	Cat. (mg)	TEAI (mmol)	Al / EED	H ₂ cm ³	Atividade (kg/g-h)	BD (g/cm ³)	MF %pesso	XS %pesso	Módulo PDI (kpsi)
IED 1 / SHAC™ 310 @ 100 °C	16,3 1,00	4	1870	22,3	0,38	0,9	2,4				
	16,3 2,00	8	3740	27,9	0,41	1,1	3,52				
	DCPDMS 16,3 2,00	8	7480	24,1	0,39	9,4	3,18				
	16,3 1,00	4	7480	24,4	0,37	7,0	3,80				
	16,3 1,00	4	3740	24,0	0,39	0,5	2,78				
	16,3 1,00	4	1400	22,1	0,39	<0,2	1,88				
	16,3 2,00	8	2800	23,5	0,41	0,4	2,63				
	NPTMS 16,3 2,00	8	5600	21,0	0,40	5,3	2,75				
	16,3 1,00	4	2800	22,5	0,40	1,4	2,94				
	16,3 1,00	4	5600	20,4	0,39	2,9	2,49				
2549-8-3	DCPMS 11,8 2,00	8	5000	28,4	0,40	4,1	3,11				
	11,8 2,00	8	7400	29,0	0,41	5,6	3,18	7,03			
	1332-46-1 DCPDMS 16,1 2,00	8	5000	31,8	0,39	3,3	3,21	248			
	10,6 2,00	8	15500	28,3	0,40	43,8	4,09				
DE / SHAC™ 310 @ 100 °C	DCPDMS 10,6 2,00	8	5000	26,5	0,41	1,7	3,64	7,16	253		
	12,8 2,00	4	10000	24,6	0,39	11,8	2,47				
	NPTMS 16,4 1,00	4	1400	19,7	0,39	4,9	3,69				
	DCPDMS 16,4 1,00	8	1870	24,9	0,38	3,0	3,29				
DIBP / SHAC™ 310 @ 100 °C	DIBP 17,4 2,00	8	2000	28,9	0,40	2,6	3,78	5,26			
	DCPDMS 9,3 2,00	8	1300	33,0	0,41	3,3	3,19	4,61			
	DCPDMS 11,3 2,00	8	1200	30,0	0,38	2,0	3,73	216			
1332-45-4	11,3 2,00	8	1870	34,4	0,39	11,1	4,25				
	DCPDMS 11,3 2,00	8	850	28,0	0,40	2,5	3,59	4,96	231		
1332-45-4	11,3 2,00	8	900	26,3	0,40	2,3	3,28	5,06	232		

BD= Densidade aparente estabelecida

DCPDMS= di-ciclopentil dimetilsiloxano

DE= Dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol

DIBP= Ftalato de diisobutila

5 EED= Doador externo de elétrons

IED= Doador interno de elétrons

MF= Taxa de fluxo de fundido (g/10 minutos)

NPTMS= n-propil trimetoxissilano

XS= Solúveis em xileno

10 A comparação dos dados das Tabelas 7 e 8 indicam que melhoram a atividade catalítica e a estereosseletividade usando um precursor de cloreto magnésio contendo benzoato (BenMg) enquanto se manteve PDI amplo tanto para o doador interno de elétrons de éster de diol de silila (IED 1)

15 como para o doador interno de elétrons de éster de diol simples (DE). Além disso, há um melhoramento significativo tanto em PDI como em módulo de flexão para ambos os doadores internos de elétrons IED 1 e DE comparados a catalisador com base em DIBP.

Tabela 9 - Desempenho de catalisadores preparados com precursor de BenCat e doador interno de elétrons de éster de diol de siliça

Descrição procat.	Cat. n°	EED	Cat. (mg)	TEAl (mmol)	Al / SCA cm ³	H ₂ / cm ³	Atividade (kg/g-h)	BD (g/cm ³)	MF	XS %peso	PDI	Módulo (kpsi)
IED 1 / SHAC™ 310 @ 100°C	2521-19-2	16,3	1,00	4	1870	22,3	0,38	0,93	2,4			
		16,3	2,00	8	3740	27,9	0,41	1,13	3,52			
		16,3	2,00	8	7480	24,1	0,39	9,39	3,18			
		16,3	1,00	4	7480	24,4	0,37	6,96	3,80			
		16,3	1,00	4	3740	24,0	0,39	0,51	2,78			
	NPTMS	16,3	1,00	4	1400	22,1	0,39	<0,22	1,88			
		16,3	2,00	8	2800	23,5	0,41	0,41	2,63			
		16,3	2,00	8	5600	21,0	0,40	5,34	2,75			
		16,3	1,00	4	2800	22,5	0,40	1,40	2,94			
		16,3	1,00	4	5600	20,4	0,39	2,89	2,49			
IED 2 / SHAC™ 310 @ 100°C	2549-8-3	DCPMS	11,8	2,00	8	5000	28,4	0,40	4,12	3,11		
	1332-46-1	DCPDMS	11,8	2,00	8	7400	29,0	0,41	5,60	3,18	7,03	
	1332-44-2	DCPDMS	15,3	2,00	8	5000	31,8	0,39	3,27	3,21		248
	1332-44-3	DCPDMS	15,3	2,00	8	1870	31,8	0,41	0,39	2,73		
IED 3 / SHAC 310 @ 100°C	10,2	2,00	8	10000	34,2	0,40	10,79	3,28	6,93	270		
	15,0	2,00	8	1870	40,2	0,41	0,40	1,40	6,88	269		
	14,8	2,00	4	1870	45,8	0,39	2,34	1,40	6,88	269		
	9,9	2,00	4	2750	42,3	0,41	1,57	3,00	6,56	250		
IED 4 / SHAC 310 @ 100°C	9,9	2,00	8	3000	38,5	0,40	1,20	2,97	6,29	246		
	9,9	2,00	8	4500	34,4	0,42	3,77	3,13	6,57	252		
	9,9	2,00	8	5000	42,4	0,42	4,17	3,82	6,25	262		
	9,9	2,00	8	5000	32,3	0,38	4,73	2,78	6,33			
IED 4 / SHAC 310 @ 100°C	7,9	2,00	8	15000	34,9	0,40	53,34	3,58				
	7,9	17500	27,1	0,37	173,32	4,78						

BD= Densidade aparente estabelecida

DCPDMS= di-ciclopentil dimetilsiloxano

EED= Doador externo de elétrons

IED= Doador interno de elétrons

5 MF= Taxa de fluxo de fundido (g/10 minutos)

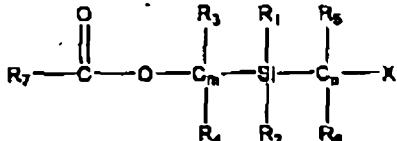
NPTMS= n-propil trimetoxissilano

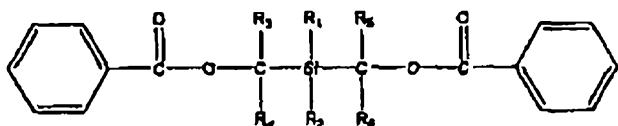
XS= Solúveis em xileno

Os dados na Tabela 9 mostram que a atividade catalítica e a estereosseletividade podem ser modificadas mudando a estrutura do éster de diol de silila, enquanto que o desempenho de catalisador e as propriedades do polímero permanecem diferentes do catalisador a base de DIBP.

Pretende-se especificamente que a presente divulgação não se limite às incorporações e ilustrações aqui contidas, mas que incluam formas modificadas daquelas incorporações incluindo porções das incorporações e combinações de elementos de diferentes incorporações como estando dentro da abrangência das reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de procatalisador caracterizada pelo fato de que compreende:
 uma combinação de uma porção de magnésio, uma porção de titânio, e um doador interno de elétrons, o doador interno de elétrons compreendendo um éster de silila,
 5 em que o éster de silila tem a estrutura:

 na qual m é um número inteiro de 1 a 5 indicando um grupo hidrocarbila com o mesmo número de átomos de carbono, n é
 10 um número inteiro de 1 a 5 indicando um grupo hidrocarbila com o mesmo número de átomos de carbono,
 R₁-R₇ são os mesmos ou diferentes e cada um é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo
 15 hidrocarbila não-substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono, e combinações dos mesmos, e
 X é um grupo doador de elétrons.
 2. Composição de procatalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que X é
 20 selecionado do grupo consistindo de —C(=O)OR, —O(O=)CR,
 —(O=)CNHR, —(O=)CNRR', —NH(O=)CR, —NR'(O=)CR,
 —C(O=)R, —OR, —NHR, —NR'R, —SR, —OP(OR')(OR),
 —OP(=O)(OR')(OR), —S(=O)R, —S(=O)₂R, —OS(=O)₂(OR), e
 25 combinações dos mesmos, em que cada um de R e R' é um grupo hidrocarbila substituído ou não-substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono.
 3. Composição de procatalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende um éster de diol silila da estrutura:



30 na qual R₃-R₆ são hidrogênio, R₁ e R₂ são os mesmos ou

diferentes e cada um é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, e um grupo alquila C₁-C₆.

4. Composição de procatalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que R₁ e R₂ são os mesmos ou diferentes e cada um deles é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, e combinações dos mesmos.

5. Composição de procatalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que R₁ e R₂ são os mesmos e selecionados do grupo consistindo de metila e etila.

6. Composição de procatalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que compreende um benzoato contendo um material de cloreto de magnésio.

7. Composição catalítica caracterizada pelo fato de que compreende:

a composição de procatalisador como definida na reivindicação 1; e
20 um co-catalisador.

8. Composição catalítica, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que compreende um membro selecionado do grupo consistindo de um doador de elétrons externos, um agente limitador de atividade, e combinações dos mesmos.

9. Processo para produzir um polímero à base de olefina caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) contatar, sob condições de polimerização, pelo menos 30 uma olefina com uma composição catalítica compreendendo a composição de procatalisador como definida na reivindicação 1; e

(b) formar um polímero à base de olefina.