



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

(11) PI 0612170-5 B1

(22) Data do Depósito: 22/03/2006

(45) Data de Concessão: 21/02/2017



(54) Título: PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

(51) Int.Cl.: C08F 210/06; C08F 2/00; C08F 4/6592; C08F 297/08

(30) Prioridade Unionista: 23/03/2005 EP 05102357.0, 29/03/2005 US 60/666,217

(73) Titular(es): BASELL POLYOLEFINE GMBH

(72) Inventor(es): ELEONORA CIACCIA

Processo para a polimerização de olefinas.

Refere-se o presente invento a um processo multi-etapas para preparar copolímeros heterofásicos de propileno, usando uma classe particular de compostos metallocenos.

Os processos multi-etapas para a polimerização de olefinas, executados em dois ou mais reatores, são conhecidos da literatura de patentes e são de particular interesse na prática industrial. A possibilidade de variar independentemente, em quaisquer reatores, parâmetros de processo tais como temperatura, pressão, tipo e concentração de monômeros, concentração de hidrogênio ou de outros reguladores de peso molecular, provê uma flexibilidade muito maior no controle da composição e das propriedades do produto final em comparação com processos de etapa única. Os processos multi-etapas são geralmente executados usando o mesmo catalisador nas várias etapas/reatores. O produto obtido em um reator é descarregado e enviado diretamente para a próxima etapa/reator sem alterar a natureza do catalisador.

O pedido de patente internacional WO 01/48034 descreve uma classe de compostos metallocenos bis indenila em que as porções indenila são substituídas na posição 4 com um radical arila substituído. Este documento exemplifica o uso desta classe de compostos metallocenos um processo multi-estágios.

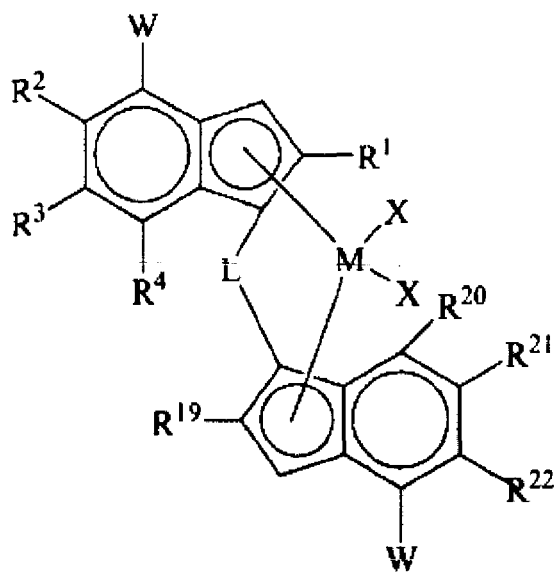
O pedido de patente internacional WO 05/058916 se refere a uma classe de compostos metallocenos bis indenila em que pelo menos uma porção indenila é substituída nas posições 5 e 6 por um anel condensado. Este documento descreve de forma genérica um processo para preparar um polímero heterofásico. Ele descreve somente os polímeros que podem ser preparados em cada estágio sem explicar como cada etapa deve ser executada.

Foi surpreendentemente descoberto que quando uma classe particular de compostos metallocenos bis indenila é usada para a preparação de um polímero heterofásico em condições particulares de processo, é possível alcançar em altos rendimentos um polímero tendo um alto peso molecular. Em particular, a fase borracha do polímero heterofásico resulta ter um peso molecular muito alto.

Portanto, é objetivo do presente invento um processo multi-etapas compreendendo as seguintes etapas:

etapa a) polimerizar propileno e opcionalmente um ou mais monômeros escolhidos dentre etileno ou α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, em que T^1 é um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ na presença de um sistema catalítico suportado em um suporte inerte, compreendendo:

i) um ou mais compostos metallocenos de fórmula (I)



(I)

ii) um alumoxano ou um composto capaz de formar um cátion alquilmetaloceno; e opcionalmente

iii) um composto organometálico;

etapa b) contatar, sob condições de polimerização, em fase gasosa, propileno ou etileno com uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, em que T é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, e opcionalmente com um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional; desde que não seja produzido um homopolímero;

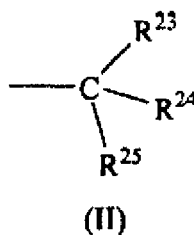
em que a quantidade do polímero obtido na etapa a) varia de 5% em peso a 90% em peso do polímero obtido no processo global e a quantidade de polímero obtida na etapa b) varia de 10% em peso a 95% em peso do polímero obtido no processo global;

em que, no composto de fórmula (I):

- M é um átomo de um metal de transição escolhido dentre aqueles pertencentes aos grupos 3, 4 ou aos grupos lantanídeos ou actinídeos da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, M é zircônio, titânio ou háfnio;
- X, iguais ou diferentes entre si, é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo R, OR, OR'O, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 ou PR_2 , em que R é um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, alcenila $\text{C}_2\text{-C}_{40}$, alcinila $\text{C}_2\text{-C}_{40}$, arila $\text{C}_6\text{-C}_{40}$, alquilarila $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ ou arilalquila $\text{C}_7\text{-C}_{70}$; opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; e R' é radical um alquilideno $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, arilideno $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilideno $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, arilalquilideno $\text{C}_7\text{-C}_{20}$; preferencialmente, X é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo OR'O ou R; mais preferencialmente, X é cloro ou um radical

metila;

- L é um grupo em ponte divalente escolhido dentre radicais alquilideno C_1-C_{20} , cicloalquilideno C_3-C_{20} , arilideno C_6-C_{20} , alquilarilideno C_7-C_{20} , arilalquilideno C_7-C_{20} , opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos, ou é um radical sililideno contendo até 5 átomos de silício; preferencialmente, L é $Si(R^{11})_2$ em que R^{11} é um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C_1-C_{40} , alcenila C_2-C_{40} , alcinila C_2-C_{40} , arila C_6-C_{40} , alquilarila C_7-C_{40} ou arilalquila C_7-C_{70} ; mais preferencialmente, L é $Si(CH_3)_2$ ou $SiPh_2$;
- R^1 e R^{19} são diferentes um do outro e são grupos Z^1 ou Z^2 em que Z^1 é um radical hidrocarboneto C_1-C_{20} α -ramificado opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos e Z^2 é um radical hidrocarboneto C_1-C_{40} linear opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; com a condição de que se R^1 ou R^{19} forem Z^1 então R^{19} ou R^1 são Z^2 ; preferencialmente Z^1 é um composto de fórmula (II)



ou um radical α -ramificado arila ou arilalquila contendo de 2 a 20 átomos de carbono opcionalmente contendo átomos de O, N, S, P e Se, em particular átomos de O, N e S tais como radicais 2-(5-Me-tiofenil) ou 2-(5-Me-furanil);

em que no composto de fórmula (II) R^{23} e R^{24} , iguais ou diferentes entre si, são radicais hidrocarbonetos C_1-C_{40} lineares opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; mais preferencialmente, R^{23} e R^{24} são radicais lineares alquila C_1-C_{20} , alcenila C_2-C_{40} , alcinila C_2-C_{40} , opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; mais preferencialmente, R^{23} e R^{24} são radicais alquila C_1-C_{10} lineares ou ramificados, tais como os radicais metila ou etila; R^{25} é um átomo de hidrogênio ou tem o mesmo significado de R^{23} e R^{24} ; mais preferencialmente, R^{25} é um átomo de hidrogênio;

preferencialmente, Z^2 é um radical linear alquila C_1-C_{20} , alcenila C_2-C_{40} , alcinila C_2-C_{40} , opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente Z^2 é um radical alquila C_1-C_{10} linear; mais preferencialmente, Z^2 é um radical metila ou etila;

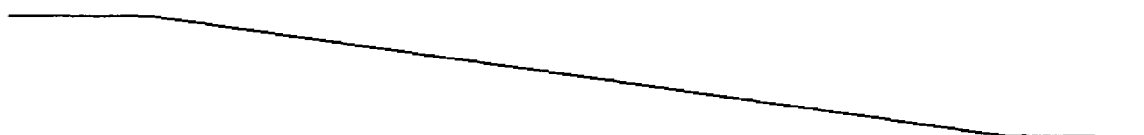
- R^2 e R^3 são parte de um anel de 4 a 7 membros condensado ao anel benzeno da

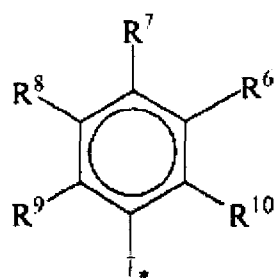
porção indenila; preferencialmente, um anel de 5 ou 6 membros; dito anel opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos, preferencialmente dos grupos 15 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos; a valência de cada átomo que forma dito anel sendo substituída com radicais R^{18} ; isto significa que é completado com grupos R^{18} , em que R^{18} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C_1-C_{40} , alcenila C_2-C_{40} , alcinila C_2-C_{40} , arila C_6-C_{40} , alquilarila C_7-C_{40} ou arilalquila C_7-C_{70} , opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; mais preferencialmente, R^{18} é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{20} linear ou ramificado; mais preferencialmente, R^{18} é um átomo de hidrogênio ou um radical metila ou etila; dito anel pode ser saturado ou pode conter ligações duplas; preferencialmente, R^2 e R^3 formam juntos um anel saturado condensado de 3 a 7 membros;

- R^4 é um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R^4 é um átomo de hidrogênio ou um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C_1-C_{40} , alcenila C_2-C_{40} , alcinila C_2-C_{40} , arila C_6-C_{40} , alquilarila C_7-C_{40} ou arilalquila C_7-C_{70} , opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R^4 é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{10} ou arila C_6-C_{40} ;

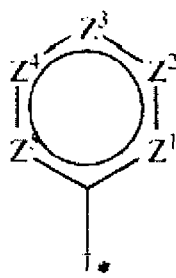
- W é um anel aromático de 5 ou 6 membros que pode conter heteroátomos pertencentes aos grupos de 15 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos; a valência de cada átomo de dito anel é substituída com átomos de hidrogênio ou pode ser opcionalmente substituída com grupos R^5 , em que R^5 , iguais ou diferentes entre si, são radicais hidrocarbonetos C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R^5 são radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C_1-C_{40} , alcenila C_2-C_{40} , alcinila C_2-C_{40} , arila C_6-C_{40} , alquilarila C_7-C_{40} ou arilalquila C_7-C_{70} , opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos;

Preferencialmente, W é escolhido dentre o grupo que consiste das seguintes porções de fórmulas (Wa), (Wb) e (Wc):

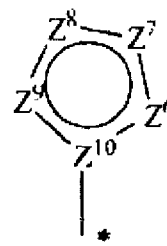




(Wa)



(Wb)



(Wc)

em que o * representa o ponto em que a porção se liga à porção indenila do composto de fórmula (I);

- R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarboneto C_1 - C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são átomos de hidrogênio ou são radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C_1 - C_{40} , alcenila C_2 - C_{40} , alcinila C_2 - C_{40} , arila C_6 - C_{40} , alquilarila C_7 - C_{40} ou arilalquila C_7 - C_{70} , opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos;
- Z^1 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^{10} ; Z^2 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^6 ; Z^3 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^7 ; Z^4 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^8 ; Z^5 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^9 ; desde que não mais que dois grupos dentre Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 e Z^5 são átomos de nitrogênio, preferencialmente não mais que um grupo dentre Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 e Z^5 é um átomo de nitrogênio;
- Z^6 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{13} ou um grupo CR^{13} ; Z^7 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{14} ou um grupo CR^{14} ; Z^8 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{15} ou um grupo CR^{15} ; Z^9 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{16} ou um grupo CR^{16} ;
- Z^{10} é um átomo de nitrogênio ou um átomo de carbono que se liga à porção indenila da estrutura de fórmula (I); com a condição de que não mais que 1 grupo dentre Z^6 , Z^7 , Z^8 , Z^9 ou Z^{10} seja um átomo de enxofre, um átomo de oxigênio ou um grupo contendo nitrogênio escolhido dentre NR^{13} , NR^{14} , NR^{15} , NR^{16} , e um átomo de nitrogênio;
- R^{13} , R^{14} , R^{15} e R^{16} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbonetos C_1 - C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são átomos de hidrogênio ou são radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C_1 - C_{40} , alcenila C_2 - C_{40} , alcinila C_2 - C_{40} , arila C_6 - C_{40} , alquilarila C_7 -

C_{40} ou arilaquila C_7-C_{70} , opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; mais preferencialmente, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são átomos de hidrogênio, radicais alquila C_1-C_{40} ou arila C_6-C_{40} ;

Na porção de fórmula (Wa), numa forma preferida de realização, R^7 é um radical alquila C_1-C_{40} , preferencialmente um radical alquila C_1-C_{40} ramificado tal como um radical t-butila, mais preferencialmente R^7 é um radical alquila C_1-C_{40} ramificado em que o átomo de carbono na posição alfa é um átomo de carbono terciário e R^6 , R^8 , R^9 e R^{10} são átomos de hidrogênio;

Numa forma preferida de realização, R^{10} e R^8 são radicais alquila C_1-C_{40} , preferencialmente são radicais alquila C_1-C_{40} lineares tais como radicais metila, e R^7 , R^8 e R^9 são átomos de hidrogênio;

Numa forma preferida de realização, R^6 , R^7 e R^8 são radicais alquila C_1-C_{40} lineares ou ramificados, tais como radicais metila ou t-butila, e R^{10} e R^9 são átomos de hidrogênio;

Numa forma preferida de realização, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} são átomos de hidrogênio;

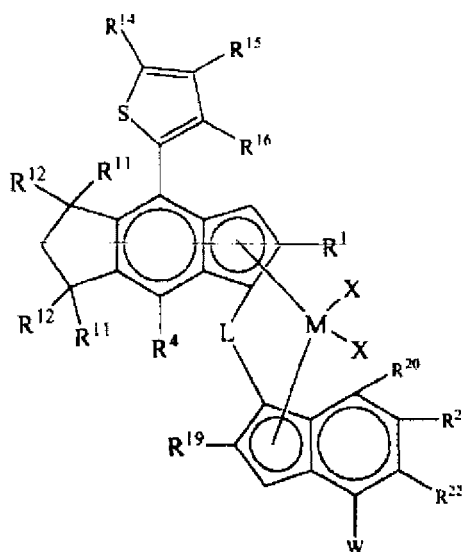
Na porção de fórmula (Wb), numa forma preferida de realização, Z^1 é um átomo de nitrogênio e Z^2 , Z^3 , Z^4 e Z^5 são respectivamente CR^6 , CR^7 , CR^8 e CR^9 , em que os significados de R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são descritos acima; numa forma preferida adicional de realização, Z^2 é um átomo de nitrogênio e Z^1 , Z^3 , Z^4 e Z^5 são respectivamente CR^{10} , CR^7 , CR^8 e CR^9 em que os significados de R^{10} , R^7 , R^8 e R^9 são descritos acima;

Na porção de fórmula (Wc), numa forma preferida de realização, Z^6 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{16} ; preferencialmente é um átomo de enxofre ou um grupo NR^{16} ; em que R^{16} é preferencialmente um radical C_1-C_{40} ; mais preferencialmente Z^6 é um átomo de enxofre; e Z^7 , Z^8 , Z^9 e Z^{10} são respectivamente CR^{14} , CR^{15} , CR^{16} e um átomo de carbono, em que R^{14} é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{40} tal como metila ou etila; e R^{15} e R^{16} são átomos de hidrogênio ou radicais alquila C_1-C_{40} .

- R^{20} , R^{21} e R^{22} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbonetos C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R^{20} e R^{21} são átomos de hidrogênio ou radicais alquila C_1-C_{10} , com a condição de que não são ambos ou radicais alquila C_1-C_{10} ; preferencialmente R^{22} é um átomo de hidrogênio.

Uma classe preferida de compostos de fórmula (I) tem a

fórmula (III)

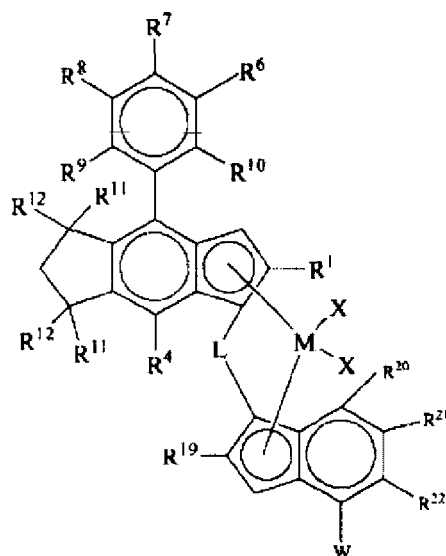


(III)

em que M, L, X, R¹, R⁴, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² e W tem o significado relatado acima e R¹¹ e R¹², iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarboneto C₁-C₄₀ opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente R¹¹ e R¹² são átomos de hidrogênio ou radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; mais preferencialmente, R¹¹ e R¹² são átomos de hidrogênio ou radicais alquila C₁-C₁₀ tais como radicais metila ou etila.

Uma outra classe preferida de compostos de fórmula (I) tem

fórmula (IV)



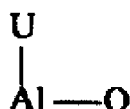
(IV)

em que M, L, X, R¹, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² e W tem o significado relatado acima e R¹¹ e R¹², iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarboneto C₁-C₄₀ opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente R¹¹ e R¹² são átomos de hidrogênio ou radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; mais preferencialmente, R¹¹ e R¹² são átomos de hidrogênio ou radicais alquila C₁-C₁₀ tais como radicais metila ou etila; preferencialmente W é uma porção de fórmula (Wa) como descrito acima.

Os compostos de fórmula (I) podem ser preparados de acordo com o pedido de patente internacional PCT/EP2004/013827.

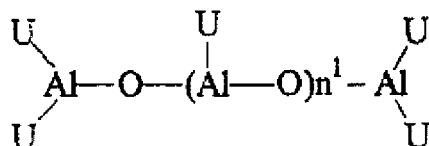
Os alumoxanos usados como componente ii) no sistema catalítico de acordo com o presente invento podem ser obtidos reagindo água com um composto organoaluminio de fórmula H_jAlU_{3-j} ou H_jAl₂U_{6-j}, em que os substituintes U, iguais ou diferentes, são átomos de hidrogênio, átomos de halogênio, radicais alquila C₁-C₂₀, cicloalquila C₃-C₂₀, arila C₆-C₂₀, alquilarila C₇-C₂₀ ou arilalquila C₇-C₂₀, opcionalmente contendo átomos de silício ou de germânio, com a condição de que pelo menos um U seja diferente de halogênio, e j varia de 0 a 1, sendo também um número não inteiro. Nesta reação, a razão molar de Al/água é preferencialmente compreendida entre 1:1 e 100:1.

Os alumoxanos usados no processo de acordo com o presente invento são considerados como sendo compostos lineares, ramificados ou cíclicos contendo pelo menos um grupo do tipo:



em que os substituintes U, iguais ou diferentes uns dos outros, são definidos acima.

Em particular, alumoxanos de fórmula:



podem ser usados no caso de compostos lineares, em que n¹ é 0 ou um inteiro de 1 a 40 e os substituintes U são definidos como acima; ou alumoxanos de fórmula:



podem ser usados no caso de compostos cíclicos, em que n^2 é um inteiro de 2 a 40 e os substituintes U são definidos como acima.

Exemplos de alumoxanos adequados para uso de acordo com o presente invento são metilalumoxano (MAO), tetra-(isobutil)alumoxano (TIBAO),
 5 tetra-(2,4,4-trimetilpentil)alumoxano (TIOAO), tetra-(2,3-dimetilbutil)alumoxano (TDMBAO) e tetra-(2,3,3-trimetilbutil)alumoxano (TTMBAO).

São cocatalisadores particularmente interessantes aqueles descritos nos pedidos de patente internacional WO 99/21899 e WO 01/21674, em que os grupos alquila e arila tem padrões de ramificações específicos.

Exemplos não limitativos de compostos de alumínio que podem ser reagidos com água para fornecer os alumoxanos adequados (b), descritos nos pedidos de patente internacional WO 99/21899 e WO 01/21674 são:

tris(2,3,3-trimetil-butil)alumínio, tris(2,3-dimetil-hexil)alumínio,
 tris(2,3-dimetil-butil)alumínio, tris(2,3-dimetil-pentil)alumínio,
 15 tris(2,3-dimetil-heptil)alumínio, tris(2-metil-3-etil-pentil)alumínio,
 tris(2-metil-3-etil-hexil)alumínio, tris(2-metil-3-etil-heptil)alumínio,
 tris(2-metil-3-propil-hexil)alumínio, tris(2-etil-3-metil-butil)alumínio,
 tris(2-etil-3-metil-pentil)alumínio, tris(2,3-dietil-pentil)alumínio,
 tris(2-propil-3-metil-butil)alumínio, tris(2-isopropil-3-metil-butil)alumínio,
 20 tris(2-isobutil-3-metil-pentil)alumínio, tris(2,3,3-trimetil-pentil)alumínio,
 tris(2,3,3-trimetil-hexil)alumínio, tris(2-etil-3,3-dimetil-butil)alumínio,
 tris(2-etil-3,3-dimetil-pentil)alumínio, tris(2-isopropil-3,3-dimetil-butil)alumínio,
 tris(2-trimetilsilil-propil)alumínio, tris(2-metil-3-fenil-butil)alumínio,
 tris(2-etil-3-fenil-butil)alumínio, tris(2,3-dimetil-3-fenil-butil)alumínio,
 25 tris(2-fenil-propil)alumínio, tris[2-(4-fluoro-fenil)-propil]alumínio,
 tris[2-(4-cloro-fenil)-propil]alumínio, tris[2-(3-isopropil-fenil)-propil]alumínio,
 tris(2-fenil-butil)alumínio, tris(3-metil-2-fenil-butil)alumínio,
 tris(2-fenil-pentil)alumínio, tris[2-(pentafluorofenil)-propil]alumínio,
 tris[2,2-difenil-etil]alumínio e tris[2-fenil-2-metil-propil]alumínio, bem como os compostos
 30 correspondentes em que um dos grupos hidrocarbila é substituído com um átomo de hidrogênio, e aqueles em que um ou dois dos grupos hidrocarbila são substituídos com um grupo isobutila.

Dentre os compostos de alumínio acima, são preferidos o trimetilalumínio (TMA), triisobutilalumínio (TIBA), tris(2,4,4-trimetil-pentil)alumínio (TIOA),
 35 tris(2,3-dimetilbutil)alumínio (TDMBA) e tris(2,3,3-trimetilbutil)alumínio (TTMBA).

Exemplos não limitativos de compostos capazes de formar um cátion alquilmetaloceno são compostos de fórmula D^+E^- , em que D^+ é um ácido de Brønsted, capaz de doar um próton e reagir irreversivelmente com um substituinte X do

metalloceno de fórmula (I) e E^- é um ânion compatível, que é capaz de estabilizar as espécies catalíticas ativas originadas da reação dos dois compostos, e que é suficientemente lábil para ser removido por um monômero olefínico. Preferencialmente, o ânion E^- compreende um ou mais átomos de boro. Mais preferencialmente, o ânion E^- é um ânion de fórmula $BAr_4^{(-)}$, em que os substituintes Ar , que podem ser idênticos ou diferentes, são radicais arila tais como fenila, pentafluorofenila ou bis(trifluorometil)fenila. Um composto particularmente preferido é o borato de tetraquis-pentafluorofenila, como descrito no pedido de patente internacional WO 91/02012. Além disso, os compostos de fórmula BAr_3 podem ser convenientemente usados. Compostos deste tipo são descritos, por exemplo, no pedido de patente internacional WO 92/00333. Outros exemplos de compostos capazes de formar um cátion alquilmetalloceno são compostos de fórmula BAr_3P , em que P é um radical pirrol substituído ou não. Estes compostos são descritos no pedido de patente internacional WO 01/62764. Os compostos contendo átomos de boro podem ser convenientemente suportados de acordo com a descrição dos pedidos de patente DE-A-19962814 e DE-A-19962910. Todos estes compostos contendo átomos de boro podem ser usados numa razão molar entre o boro e o metal do metalloceno compreendida entre cerca de 1:1 e cerca de 10:1; preferencialmente entre 1:1 e 2:1; mais preferencialmente cerca de 1:1.

Exemplos não limitativos de compostos de fórmula D^+E^- são:

tetra(pentafluorofenil)aluminato de tributilamônio,
 tetra(trifluorometilfenil)borato de tributilamônio,
 tetra(4-fluorofenil)borato de tributilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbenzilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilhexilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilínio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbenzilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilhexilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(propil)amônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(ciclohexil)amônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbênio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbênio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de ferrocênio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de ferrocênio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbênio, e
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio.

Os compostos orgânicos de alumínio usados como composto iii) são aqueles de fórmula H_jAlU_{3-j} ou $H_jAl_2U_{6-j}$, como descrito acima.

Os catalisadores de acordo com o presente invento também podem ser suportados em um suporte inerte. Isto é alcançado depositando-se o composto metalloceno i) ou o produto da reação deste com o componente ii), ou o componente ii) e então o composto metalloceno i), sobre um suporte inerte. O suporte
5 pode ser um sólido poroso tal como talco, uma folha de silicato, um óxido inorgânico ou um pó polimérico finamente dividido (p.ex., poliolefina). Os óxidos inorgânicos adequados podem ser encontrados dentre os óxidos de elementos dos grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 e 16 da Tabela Periódica dos Elementos. Exemplos de óxidos preferidos como suporte incluem dióxido de silício, óxido de alumínio e também os óxidos misturados dos
10 elementos cálcio, alumínio, silício, magnésio ou titânio e também as correspondentes misturas de óxidos, haletos de magnésio, copolímeros de estireno/divinilbenzeno, polietileno, ou polipropileno. Outros óxidos inorgânicos que podem ser usados sozinhos ou em combinação com os suportes óxidos preferidos mencionados acima são, por exemplo, MgO, ZrO₂, TiO₂ ou B₂O₃.

Uma classe adequada de suportes que pode ser usada é aquela constituída por suportes orgânicos porosos funcionalizados com grupos tendo átomos de hidrogênio ativos. São particularmente adequados aqueles em que o suporte orgânico é polímero de estireno parcialmente reticulado. Os suportes deste tipo são descritos no pedido de patente europeia EP 633 272.

Uma outra classe de suportes inertes parcialmente adequados para uso de acordo com o presente invento é aquela de prepolímeros porosos de poliolefinas, particularmente de polietileno.

Uma classe adequada adicional de suportes inertes para uso de acordo com o presente invento é aquela de haletos de magnésio porosos tais como aqueles descritos no pedido de patente internacional WO 95/32995.

Os materiais de suporte usados têm preferencialmente uma área de superfície na faixa de 10 a 1000 m²/g, um volume de poros na faixa de 0,1 a 5 mL/g e um tamanho médio de partícula de 1 a 500 µm. Dá-se preferência a suportes tendo uma área de superfície específica na faixa de 50 a 500 m²/g, um volume de poros na faixa de 0,5 a 3,5 mL/g e um tamanho médio de partícula na faixa de 5 a 350 µm. Dá-se preferência particular a suportes tendo área de superfície específica na faixa de 200 a 400 m²/g, um volume de poros na faixa de 0,8 a 3,0 mL/g e um tamanho médio de partícula de 10 a 300 µm.

O suporte inorgânico pode ser submetido a um tratamento térmico, p.ex. para remover a água adsorvida. Tal tratamento de secagem é geralmente executado a de 80 a 300°C, preferencialmente de 100 a 200°C, com a secagem de 100 a 200°C sendo preferencialmente realizada sob pressão reduzida e/ou com uma manta de gás inerte (p.ex. nitrogênio), ou o suporte inorgânico pode ser calcinado a de 200 a

1000°C para produzir a estrutura desejada do sólido e/ou estabelecer a concentração desejada de OH na superfície. O suporte também pode ser tratado quimicamente usando dissecantes comuns tais como alquilmetais, preferencialmente alquilaluminio, clorosilanos ou SiCl_4 , ou ainda metilalumoxano. Os métodos de tratamento apropriados são descritos, por exemplo, no pedido de patente internacional WO 00/31090.

O material de suporte inorgânico também pode ser quimicamente modificado. Por exemplo, o tratamento de sílica gel com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ leva à fluoração da superfície da sílica gel, ou tratamento de sílica gel com silanos contendo grupos contendo nitrogênio, flúor ou enxofre leva à sílica gel de superfície correspondentemente modificada.

Os materiais de suporte orgânicos tais como os pós poliolefinicos finamente divididos (p.ex. polietileno, polipropileno ou poliestireno) também podem ser usados e são preferencialmente similarmente livrados de umidade aderente, resíduos de solventes ou outras impurezas por meio de operações de purificação e de secagem apropriadas antes do uso. Também é possível usar suportes poliméricos funcionalizados, p.ex., suportes baseados em poliestireno, via cujos grupos funcionais, por exemplo grupos amônio ou hidróxi, pelo menos um dos componentes catalíticos pode ser imobilizado. O composto sólido obtido via suporte do sistema catalítico objeto do presente invento sobre um suporte em combinação com a adição do composto alquilaluminio como tal ou pré-reagido com água se necessário, pode ser utilmente empregado.

Preferencialmente, a etapa a) compreende adicionalmente uma etapa de prepolimerização a-1).

A etapa de prepolimerização a-1) pode ser executada contatando o sistema catalítico descrito acima com uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ em que T^1 é um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; preferencialmente dita α -olefina é propileno ou etileno a uma temperatura variando de -20 a 70°C, a fim de obter um sistema catalítico prepolimerizado contendo preferencialmente de 5 a 500 g de polímero por grama de sistema catalítico.

Assim, preferencialmente a etapa a) compreende

- a-1) contatar o sistema catalítico descrito acima com etileno e/ou propileno e/ou uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ em que T^1 é um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{20}$; preferencialmente propileno ou etileno, a fim de obter um sistema catalítico prepolimerizado contendo preferencialmente de 5 a 500 g de polímero por grama de sistema catalítico; preferencialmente de 5 a 100 g de polímero por grama de sistema catalítico;
- a-2) polimerizar propileno e opcionalmente um ou mais monômeros escolhidos dentre etileno e α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ em que T^1 é um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ na

presença do sistema catalítico prepolimerizado obtido na etapa a-1).

A etapa a) do presente invento pode ser executada em fase líquida, em que o meio de polimerização pode ser um solvente hidrocarboneto inerte ou o meio de polimerização pode ser propileno líquido opcionalmente na presença de um solvente hidrocarboneto inerte, e de etileno ou um ou mais comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, ou a etapa a) pode ser executada em fase gasosa. Dito solvente hidrocarboneto pode ser aromático (tal como tolueno) ou alifático (tal como propano, hexano, heptano, isobutano, ciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano).

Preferencialmente, o meio de polimerização é propileno líquido. Ele pode conter opcionalmente quantidades menores (de até 40% em peso, preferencialmente de até 20% em peso, mais preferencialmente de até 5% em peso) de um solvente hidrocarboneto inerte ou de etileno ou de um ou mais comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$. Também podem estar presentes misturas de ambos os comonômeros e solvente hidrocarboneto inerte.

A etapa a) pode ser executada na presença de hidrogênio. A quantidade de hidrogênio durante a reação de polimerização é preferencialmente de mais de 1 ppm; mais preferencialmente, é de 5 a 2000 ppm; ainda mais preferencialmente, de 6 a 500 ppm com relação ao propileno presente no reator. O hidrogênio pode ser adicionado no início da reação de polimerização ou pode ser adicionado num estágio posterior, após a etapa de prepolimerização ter sido executada.

O polímero de propileno obtido na etapa a) é um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno contendo até 20% molar, preferencialmente de 0,1 a 10% molar, mais preferencialmente de 1 a 5% molar de unidades derivadas de etileno ou de uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$. Exemplos não limitativos de α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ que podem ser usados no processo de acordo com o presente invento são buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4,6-dimetilhepteno-1, dodeceno-1, tetradeceno-1, hexadeceno-1, octadeceno-1 e eicoseno-1. Os comonômeros preferidos são etileno ou buteno-1.

O teor de polímero obtido na etapa a) varia preferencialmente de 5 a 90% em peso do polímero produzido no processo global, mais preferencialmente varia de 10 a 70% em peso do polímero produzido no processo global; mais preferencialmente de 30 a 60% em peso do polímero total produzido no processo global.

Preferencialmente, na etapa a) é preparado um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno/etileno tendo um teor de etileno menor que 10% em peso.

A etapa b) é executada em fase gasosa, preferencialmente em um reator de leito fluidizado ou num tanque reator continuamente agitado. A

temperatura de polimerização geralmente está compreendida entre -100°C e $+200^{\circ}\text{C}$, e preferencialmente, entre 10°C e $+100^{\circ}\text{C}$. A pressão de polimerização geralmente está compreendida entre 0,5 e 100 bar. A quantidade de polímero obtida na etapa b) varia de 10 a 95% em peso do polímero produzido no processo global, preferencialmente ela varia de 30 a 90% em peso do polímero produzido no processo global, mais preferencialmente ela varia de 70 a 40% em peso do polímero produzido no processo global; uma outra faixa útil é de 61 a 80% em peso do polímero produzido no processo global.

A etapa b) pode ser executada na presença de hidrogênio. A razão de hidrogênio/etileno presente durante a reação de polimerização é preferencialmente maior que 1 ppm com relação ao etileno ou propileno, dependendo de qual é o monômero predominante, presente no reator; mais preferencialmente, ela varia de 5 a 2000 ppm; ainda mais preferencialmente de 6 a 500 ppm.

Na etapa b) é produzido um copolímero de etileno ou propileno tendo de 4 a 90% molar, preferencialmente de 15 a 60% molar de unidades derivadas de comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$ e opcionalmente até 20% de unidades derivadas de um dieno não conjugado. Exemplos de comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$ que podem ser usados na etapa b) do presente invento diferentes de etileno e propileno são: buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4,6-dimetilhepteno-1, deceno-1, dodeceno-1, tetradeceno-1, hexadeceno-1, octadeceno-1 e eicoseno-1.

Na etapa b) do presente invento pode ser produzido um copolímero de propileno ou um copolímero de etileno. No caso de ser produzido um copolímero de propileno, o propileno é copolimerizado com α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$ em que T é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, e opcionalmente um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional; desde que não seja produzido um homopolímero; exemplos de comonômeros adequados de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$ são relatados acima; os comonômeros preferidos a serem usados com propileno são etileno, buteno-1 e hexeno-1.

No caso de ser produzido um copolímero de etileno, o etileno é copolimerizado com α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, em que T é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, e opcionalmente um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional; desde que não seja produzido um homopolímero; exemplos de comonômeros adequados de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$ são relatados acima; os comonômeros preferidos a serem usados com etileno são buteno-1 e hexeno-1.

O polímero obtido na etapa b) pode opcionalmente conter até 20% molar de um dieno não conjugado. Os dienos não conjugados podem ser dienos hidrocarbonetos de cadeia linear, cadeia ramificada ou de cadeia cíclica tendo de 6 a 20

átomos de carbono. Exemplos de dienos não conjugados adequados são:

- dienos acíclicos de cadeia linear, tais como 1,4-hexadieno e 1,6-octadieno;
- dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno e isômeros misturados de dihidromirceno e dihidroocineno;
- 5 - dienos alicíclicos de anel simples, tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno e 1,5-ciclododecadieno;
- dienos alicíclicos multi-anéis fundidos e em ponte, tais como tetrahydroindeno, metil-tetrahydroindeno, dicitopentadieno, biciclo-[2,2,1]-hepta-2,5-dieno; e
- 10 - alcenil, alquilideno, cicloalcenil e cicloalquilideno norbornenos, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno e norbornadieno.

Os dienos preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metilideno-2-norborneno (MNB) e dicitopentadieno (DCPD). Os dienos particularmente preferidos são 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

Quando presentes, os dienos não conjugados são preferencialmente incorporados no polímero numa quantidade de 0,1% a cerca de 20% molar, preferencialmente de 1% a 15% molar, e mais preferencialmente de 2 a 7% molar. Se desejado, mais de um dieno pode ser incorporado simultaneamente, por exemplo HD e ENB, com a incorporação total de dieno dentro dos limites especificados acima.

O processo de acordo com o presente invento pode ser executado em um reator ou em dois ou mais reatores em série.

Os seguintes exemplos são dados para ilustrar e não para limitar o presente invento.

Exemplos

Caracterização geral

Viscosidade intrínseca (IV) em decahidronaftaleno

A viscosidade intrínseca em decahidronaftaleno (DHN) foi determinada num viscosímetro Ubbelohde PVS 1 com um cabeçote de medida S5 (ambos de Lauda) em decalina a 135°C. Para preparar a amostra, 20 mg de polímero foram dissolvidos em 20 mL de decalina a 135°C por um período de 2 horas. 15 mL da solução foram colocados no viscosímetro; o instrumento executou um mínimo de três medidas de tempo de escoamento até que um resultado consistente tivesse sido obtido. A IV foi calculada a partir dos tempos de escoamento de acordo com $IV = (t / t_0 - 1) * 1/c$ onde t significa o tempo de escoamento da solução, t_0 significa o tempo de escoamento do solvente, e c é a concentração da solução em g/mL.

Viscosidade Intrínseca (IV) em tetrahidronaftaleno

As medidas para os exemplos de 1 a 5 foram feitas em solução em tetrahidronaftaleno obtidas pela dissolução do polímero a 135°C por 1 hora.

Fração solúvel em xileno a 25°C

5 2,5 g de polímero foram dissolvidos em 250 mL de o-xileno sob agitação a 135°C por 30 minutos, e então a solução foi resfriada até 25°C e após 30 minutos o polímero insolúvel foi filtrado. A solução resultante foi evaporada em fluxo de nitrogênio e o resíduo foi secado e pesado para determinar a percentagem de polímero solúvel.

Temperatura de fusão - T_m

10 As medidas calorimétricas foram realizadas usando um calorímetro de análise diferencial DSC Mettler. O instrumento foi calibrado com padrões de índio e de estanho. A amostra pesada (de 5 a 10 mg), foi vedada nas placas de alumínio, aquecida até 200°C e mantida nesta temperatura por um tempo longo o bastante (5 minutos) para permitir uma fusão completa de todos os cristalitos.

15 Sucessivamente, após resfriamento a 20°C/min. até -20°C. Após ficar por 5 minutos a 0°C, a amostra foi aquecida até 200°C a uma taxa de 20°C/min. Nesta segunda etapa de aquecimento, a temperatura de pico foi assumida como a temperatura de fusão (T_m) e a área como a entalpia global de fusão (ΔH).

Cromatografia de permeação a gel

20 A cromatografia de permeação a gel (GPC) foi executada em 145°C em 1,2,4-triclorobenzeno usando um aparelho GPC 150C da empresa Waters. Os dados foram avaliados usando o software Win-GPC da empresa HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. A calibração das colunas foi executada por meio de padrões de polipropileno

25 tendo massas molares de 100 a 107 g/mol. Foram determinadas as massas molares ponderais médias (M_w) e as massas molares numéricas médias (M_n) dos polímeros. O valor Q é a razão da massa molar ponderal média (M_w) para a massa molar numérica média (M_n).

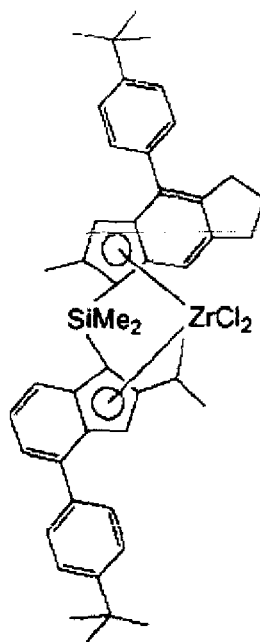
Compostos químicos e caracterização

30 Todos os compostos químicos foram manuseados usando as técnicas Schlenk padrão.

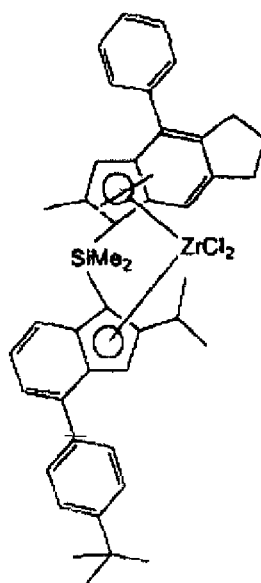
O metilalumoxano (MAO) foi recebido de Albermale como uma solução 30% p/v em tolueno e usado como tal, e a sílica foi recebida de INEOS (ES70Y, 100 μ m).

35 **Dicloreto de pseudo-rac dimetilsilanodil-(6-metil-4-(4'-t-butilfenil)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il)(2-isopropil-4-(4'-t-butilfenil)-1-indenil)zircônio (C-1).**

Foi sintetizado de acordo com o pedido de patente internacional PCT/EP2004/013827.

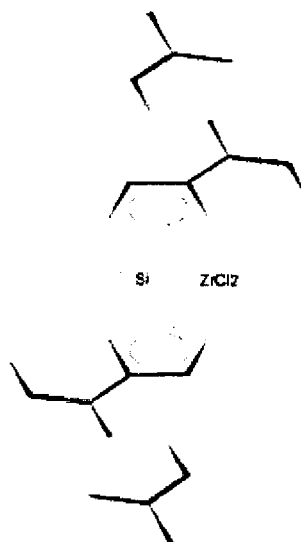


Dicloreto de pseudo-*rac* dimetilsilanodil-(6-metil-4-fenil-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il)(2-isopropil-4-(4'-t-butilfenil)-1-indenil)zircônio (C-2).



Foi sintetizado de acordo com o pedido de patente internacional PCT/EP2004/013827.

Dicloreto de *rac* dimetilsilanodil-(2-metil-4-(4'-*t*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*t*-butilfenil)indenil)zircônio (C-3).



Foi preparado de acordo com o procedimento descrito no pedido de patente internacional WO 01/48034.

5 Preparação do sistema catalítico suportado

6,3 g de SiO₂ foram colocados num frasco de fundo redondo equipado com um agitador KPG e suspensos a 0°C em 30 mL de tolueno. Via um funil de gotejamento, 15,1 mL de MAO foram lentamente adicionados a 0°C. Após a adição, a suspensão foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente (RT), e então foi agitada por 2 h. A mistura de reação foi posta num frasco de vidro agitado equipado com filtro (tamanho P3), onde o solvente foi filtrado. O resíduo foi suspenso em 20 mL de tolueno, agitado por 15 min. à temperatura ambiente, e filtrado. O suporte foi suspenso em 20 mL de tolueno e então levado até 80°C, e agitado por 30 min. nesta temperatura antes da filtragem a quente. Novamente, o suporte foi suspenso em 20 mL de tolueno e então levado até 80°C e agitado por 30 min. nesta temperatura antes da filtragem a quente. A MAO/silica foi suspensa a 15°C em 20 mL de tolueno. Sob agitação, uma solução de 0,25 mmol (207 mg, 40 µmol/g de suporte) do metaloceno indicado na tabela 1 em 2 mL de MAO e 2 mL de tolueno foi lentamente adicionado. A mistura de reação foi agitada por 1 h a 15°C, e após elevar a temperatura até 40°C, foi novamente agitada por 2 h. Então, ela foi filtrada. O sólido residual foi lavado 3 vezes a 60°C com 20 mL de tolueno cada uma (agitação: 3 x 30 min.). Após a última filtração, o produto de reação foi transferido com um pouco de tolueno para uma frita de vidro (tamanho P3) e filtrado novamente. O catalisador foi transferido após secagem à RT em alto vácuo até peso constante.

Exemplos de polimerização de 1 a 3 (polimerização multi-etapas)

Etapa a)

Uma autoclave de 2,5 L, previamente mantida de um dia para o outro sob um fluxo de nitrogênio, foi adicionada com 2 mmol de trietilalúminio (TEA) (como solução 10% p/v em hexano) como recuperador de reator. Também foram alimentados 0,5 bar-g de propileno para evitar a inserção de ar no reator.

Prepolimerização: 252 g de propileno foram alimentados à autoclave a 0°C. O sistema catalítico foi injetado no reator e o propileno foi prepolimerizado em 30°C por 5 min. No final desta etapa, a temperatura do reator foi elevada de 30 a 70°C (em 10 min.). Durante o aumento da temperatura também foram alimentados 59 cm³ de H₂, correspondendo a 2,63 mmol de H₂.

A polimerização em volume de propileno nesta etapa foi executada à pressão de 30 bar-g e 70°C até que o propileno líquido fosse totalmente consumido, e a pressão dentro do reator começasse a diminuir. Quando esta etapa se completou, o tempo de polimerização da matriz de PP foi registrado e a pressão foi liberada até 0,1 bar-g de propileno; ao mesmo tempo, a temperatura diminuiu para 30°C.

Etapa b)

Etileno e propileno, numa razão molar de etileno (C2)/propileno (C3) + etileno (C2) de 0,5, foram alimentados ao reator até atingir uma pressão de 21 bar-g e então a temperatura foi elevada até 60°C e a mistura de etileno/propileno foi alimentada em pressão constante até que 232 g de monômeros fossem consumidos.

Então o reator foi ventilado e resfriado até a temperatura ambiente; assim, a reação foi cessada. O polímero foi coletado e secado em pressão reduzida e 60°C.

O polímero resultante foi submetido a extração com xileno a 25°C de acordo com o procedimento descrito acima. A fração de polímero solúvel em xileno a 25°C foi tomada como quantidade de copolímero de etileno-propileno produzida no processo.

Os dados de polimerização são relatados na tabela 1.

TABELA 1

Ex.	Met	Met mg	Etapa a) atividade kg _{PP} /g _{cat} /h	Etapa b) atividade kg _{EPR} /g _{cat} /h	C2 _{EPR} % peso	X.S. % peso	I.V. xs dL/g THN	Tm °C
1	C-2	118	1,3	2,9	23,8	66,6	2,06	155,7
2	C-1	120	2,4	4,0	25,4	65,3	1,75	156,1
3*	C-3	380	0,75	2,5	22,0	62,3	1,26	152,0

* comparativo; EPR: polímero de etileno-propileno.

Exemplo de polimerização 4 (polimerização multi-etapas)

Etapa a)

Uma autoclave de 2,5 L, previamente mantida de um dia para o outro sob um fluxo de nitrogênio, foi adicionada com 2 mmol de trietilalumínio (TEA) (como solução 10% p/v em hexano) como recuperador de reator. Também foram alimentados 0,5 bar-g de propileno para evitar a inserção de ar no reator.

Prepolimerização: 134 g de propileno foram alimentados à autoclave a 0°C. O sistema catalítico foi injetado no reator e o propileno foi prepolimerizado em 30°C por 5 min. No final desta etapa, a temperatura do reator foi elevada de 30 a 80°C (em 10 min.). Polimerização de propileno em fase gasosa: esta etapa foi executada à pressão de 24 bar-g e 80°C até que 70 g de propileno fossem consumidos, e a pressão dentro do reator começasse a diminuir. Quando esta etapa se completou, o tempo de polimerização da matriz de PP foi registrado e a pressão foi liberada até 0,1 bar-g de propileno; ao mesmo tempo, a temperatura diminuiu para 30°C.

Etapa b)

O etileno e o propileno foram alimentados ao reator numa razão molar (etileno (propileno + etileno)) de 0,3 e a temperatura foi elevada até alcançar uma pressão de 21 bar-g e a temperatura de 70°C. Então a mistura de etileno/propileno foi alimentada a pressão constante até que 232 g dos monômeros fossem consumidos.

Então o reator foi ventilado e resfriado até a temperatura ambiente; assim, a reação foi cessada. O polímero foi coletado e secado em pressão e temperatura reduzidas.

Os resultados são relatados na tabela 2.

TABELA 2

Ex.	Met	Met mg	Etapa a) atividade kg _{PP} /g _{cat} /h	Etapa b) atividade kg _{EPR} /g _{cat} /h	C2 _{EPR} % peso	X.S. % peso	I.V. xs dL/g THN	Tm °C
4	C-2	124	0,9	3,0	12,6	67,1	2,1	n.a.

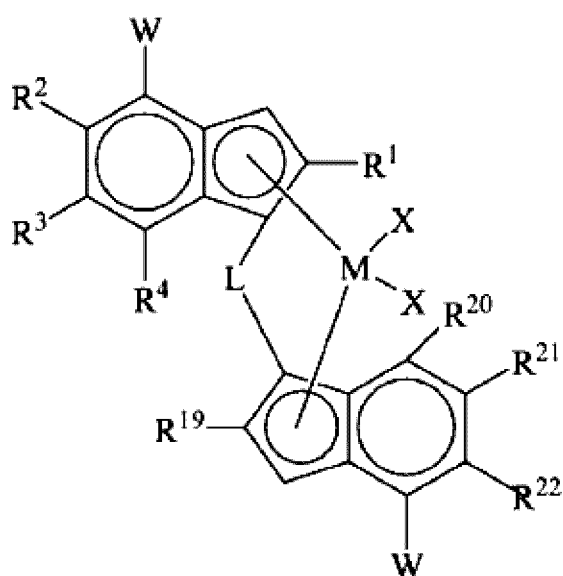
EPR: polímero de etileno-propileno.

Reivindicações

1. "Processo multi-etapas", **caracterizado** pelo fato de compreender as seguintes etapas:

etapa a) polimerizar propileno e opcionalmente um ou mais monômeros escolhidos dentre etileno ou α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$, em que T^1 é um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ na presença de um sistema catalítico suportado em um suporte inerte, compreendendo:

i) um ou mais compostos metallocenos de fórmula (I)



(I)

ii) um alumoxano ou um composto capaz de formar um cátion alquilmetalloceno;
e opcionalmente

iii) um composto organo metálico;

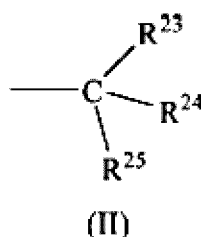
etapa b) contatar, sob condições de polimerização, em fase gasosa, propileno ou etileno com uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, em que T é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, e opcionalmente com um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional; desde que não seja produzido um homopolímero;

em que a quantidade do polímero obtido na etapa a) varia de 5% em peso a 90% em peso do polímero obtido no processo global e a quantidade de polímero obtida na etapa b)

varia de 10% em peso a 95% em peso do polímero obtido no processo global;

em que, no composto de fórmula (I):

- M é um átomo de um metal de transição escolhido dentre aqueles pertencentes ao grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos;
- X, iguais ou diferentes entre si, é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo R, OR, OR'O, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ ou PR₂, em que R é um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, arila C₆-C₄₀, alquilarila C₇-C₄₀ ou arilalquila C₇-C₇₀; opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; e R' é radical um alquilideno C₁-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀, arilalquilideno C₇-C₂₀;
- L é um grupo em ponte divalente escolhido dentre radicais alquilideno C₁-C₂₀, cicloalquilideno C₃-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀, arilalquilideno C₇-C₂₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos, ou é um radical sililideno contendo até 5 átomos de silício;
- R¹ e R¹⁹ são diferentes um do outro e são grupos Z¹ ou Z² em que Z¹ é um composto de fórmula (II)



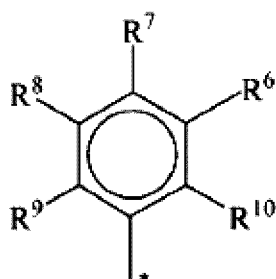
ou um radical α -ramificado arila ou arilalquila contendo de 2 a 20 átomos de carbono opcionalmente contendo átomos de O, N, S, P e Se, em particular átomos de O, N e S; em que no composto de fórmula (II) R²³ e R²⁴, iguais ou diferentes entre si, são radicais hidrocarbonetos C₁-C₄₀ lineares opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; R²⁵ é um átomo de hidrogênio ou tem o mesmo significado de R²³ e R²⁴ e Z² é um radical hidrocarboneto C₁-C₄₀ linear opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; com a condição de que se R¹ ou R¹⁹ forem Z¹ então R¹⁹ ou R¹ são Z²;

- R^2 e R^3 são parte de um anel de 4 a 7 membros condensado ao anel benzeno da porção indenila; preferencialmente, um anel de 5 ou 6 membros; dito anel opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos, preferencialmente dos grupos 15 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos; a valência de cada átomo que forma dito anel sendo substituída com radicais R^{18} ; isto significa que é completado com grupos R^{18} , em que R^{18} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto C_1-C_{40} ; dito anel pode ser saturado ou pode conter ligações duplas;
- R^4 é um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos;
- W é um anel aromático de 5 ou 6 membros que pode conter heteroátomos pertencentes aos grupos de 15 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos; a valência de cada átomo de dito anel é substituída com átomos de hidrogênio ou pode ser opcionalmente substituída com grupos R^5 , em que R^5 , iguais ou diferentes entre si, são radicais hidrocarbonetos C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos;
- R^{20} , R^{21} e R^{22} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbonetos C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos.

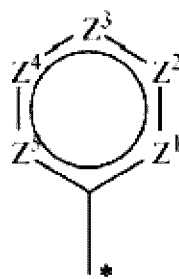
2. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que no composto de fórmula (I), X é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo OR'O ou R; L é $Si(R^{11})_2$ em que R^{11} é um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C_1-C_{40} , alcenila C_2-C_{40} , alcinila C_2-C_{40} , arila C_6-C_{40} , alquilarila C_7-C_{40} ou arilalquila C_7-C_{40} ; R^4 é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{10} ; R^{18} é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{20} linear ou ramificado; R^2 e R^3 formam um anel saturado de 4 a 7 membros, saturado; R^{20} e R^{21} são átomos de hidrogênio ou radicais alquila C_1-C_{10} , com a condição de que não são ambos ou radicais alquila C_1-C_{10} ; com a condição de que eles não sejam ao mesmo tempo radicais alquila C_1-C_{10} .

3. "Processo", de acordo com a reivindicação 2. **caracterizado**

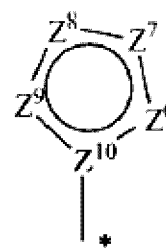
pelo fato que W é escolhido dentre o grupo que consiste das seguintes porções de fórmulas (Wa), (Wb) e (Wc):



(Wa)



(Wb)



(Wc)

em que o * representa o ponto em que a porção se liga à porção indenila do composto de fórmula (I);

- R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarboneto C_1 - C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos;
- Z^1 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^{10} ; Z^2 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^6 ; Z^3 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^7 ; Z^4 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^8 ; Z^5 é um átomo de nitrogênio ou um grupo CR^9 ; desde que não mais que dois grupos dentre Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 e Z^5 são átomos de nitrogênio;
- Z^6 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{13} ou um grupo CR^{13} ; Z^7 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{14} ou um grupo CR^{14} ; Z^8 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{15} ou um grupo CR^{15} ; Z^9 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{16} ou um grupo CR^{16} ;
- Z^{10} é um átomo de nitrogênio ou um átomo de carbono que se liga à porção indenila da estrutura de fórmula (I); com a condição de que não mais que 1 grupo dentre Z^6 , Z^7 , Z^8 , Z^9 ou Z^{10} seja um átomo de enxofre, um átomo de oxigênio ou um grupo contendo nitrogênio escolhido dentre NR^{13} , NR^{14} , NR^{15} , NR^{16} , e um átomo de nitrogênio;
- R^{13} , R^{14} , R^{15} e R^{16} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbonetos C_1 - C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos.

4. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wa) e R⁷ é um radical alquila C₁-C₄₀, e R⁶, R⁸, R⁹ e R¹⁰ são átomos de hidrogênio.

5. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wa) e R⁶, R⁷ e R⁸ são radicais alquila C₁-C₄₀, e R¹⁰ e R⁹ são átomos de hidrogênio.

6. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wa) e R¹⁰, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ são átomos de hidrogênio.

7. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wb) e Z¹ é um átomo de nitrogênio e Z², Z³, Z⁴ e Z⁵ são respectivamente CR⁶, CR⁷, CR⁸ e CR⁹, em que os significados de R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ são descritos na reivindicação 3; caso contrário Z³ é um átomo de nitrogênio e Z¹, Z², Z⁴ e Z⁵ são respectivamente CR¹⁰, CR⁶, CR⁸ e CR⁹, em que os significados de R¹⁰, R⁶, R⁸ e R⁹ são descritos na reivindicação 3; caso contrário Z² é um átomo de nitrogênio e Z¹, Z³, Z⁴ e Z⁵ são respectivamente CR¹⁰, CR⁷, CR⁸ e CR⁹, em que os significados de R¹⁰, R⁷, R⁸ e R⁹ são descritos na reivindicação 3.

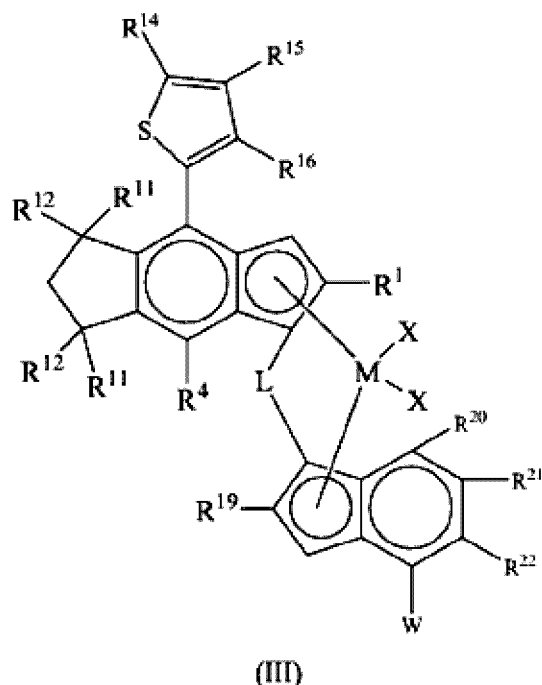
8. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wc), Z⁶ é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR¹⁶; em que R¹⁶ é um radical alquila C₁-C₄₀.

9. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 8, **caracterizado** pelo fato que Z² é um radical linear alquila C₁-C₂₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos.

10. "Processo", de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato que R²³ e R²⁴ são radicais lineares alquila C₁-C₂₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; R²⁵ é um átomo de hidrogênio; e Z² é um radical alquila C₁-C₁₀ linear.

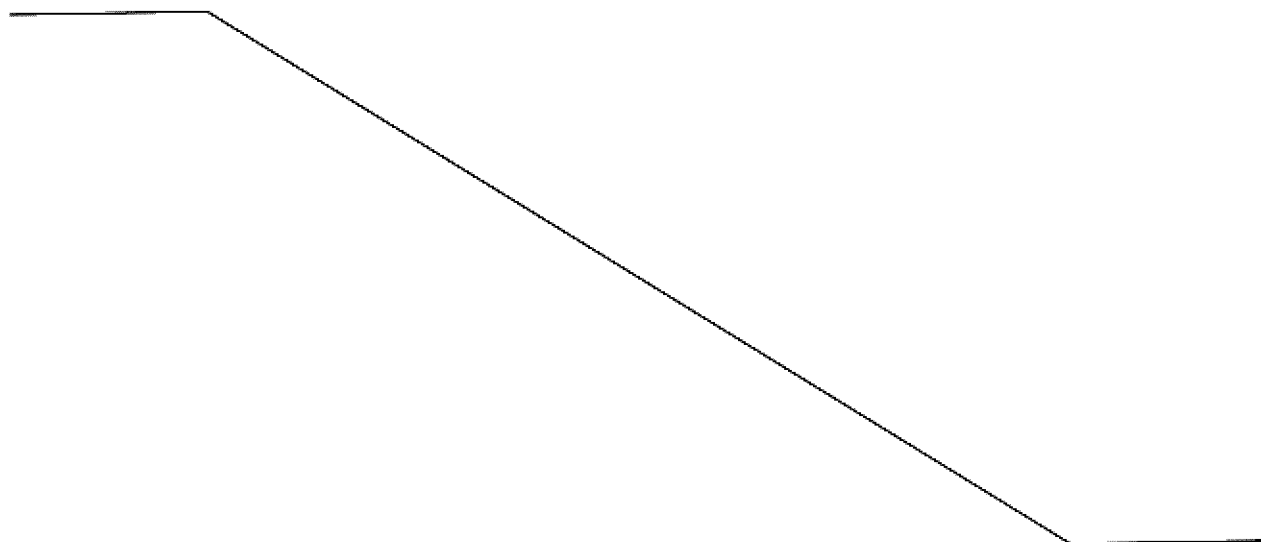
11. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 10,

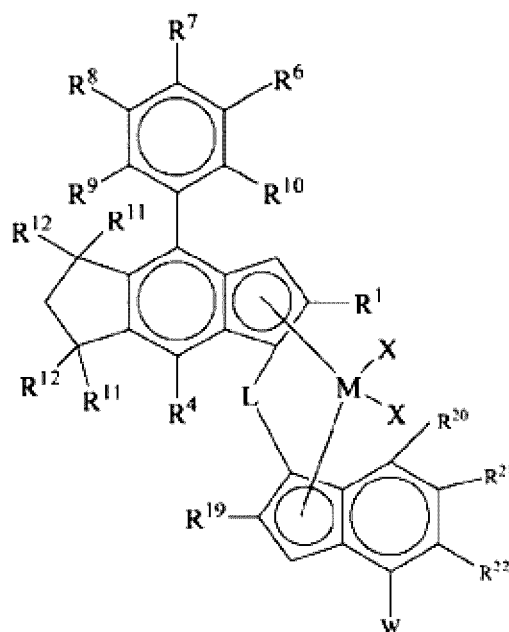
caracterizado pelo fato que os compostos de fórmula (I) tem fórmula (III)



em que M, L, X, R¹, R⁴, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² e W tem o significado descrito nas reivindicações de 1 a 11 e R¹¹ e R¹², iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarboneto C₁-C₄₀ opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos.

12. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 10, **caracterizado** pelo fato que os compostos de fórmula (I) tem fórmula (IV)





(IV)

em que M, L, X, R¹, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² e W tem o significado descrito nas reivindicações de 1 a 11 e R¹¹ e R¹², iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarboneto C₁-C₄₀ opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos.

13. "Processo", de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato que W é uma porção de fórmula (Wa).

14. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 13, **caracterizado** pelo fato que a etapa a) compreende adicionalmente uma etapa de prepolimerização a-1).

15. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 14, **caracterizado** pelo fato que a etapa a) é executada em fase líquida, em que o meio de polimerização pode ser um solvente hidrocarboneto inerte ou o meio de polimerização pode ser propileno líquido opcionalmente na presença de um solvente hidrocarboneto inerte, e de etileno ou um ou mais comonômeros de fórmula CH₂=CHT¹, ou a etapa a) pode ser executada em fase gasosa.

16. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 15, **caracterizado** pelo fato que a etapa a) é executada na presença de hidrogênio.

17. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 16, **caracterizado** pelo fato que o polímero obtido na etapa a) é um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno contendo até 20% molar de unidades derivadas de etileno ou de uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$.

18. "Processo", de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato que na etapa a) é preparado um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno/etileno tendo um teor de etileno menor que 10% em peso.

19. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 18, **caracterizado** pelo fato que a etapa b) é executada na presença de hidrogênio.

20. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 19, **caracterizado** pelo fato que na etapa b) é produzido um copolímero de etileno ou de propileno tendo de 4% molar a 90% molar de unidades derivadas de comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$ e opcionalmente até 20% de unidades derivadas de um dieno não conjugado.

21. "Processo", de acordo com as reivindicações de 1 a 20, **caracterizado** pelo fato que na etapa b) propileno é copolimerizado com α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, em que T é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, e opcionalmente um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional; desde que não seja produzido um homopolímero.

22. de acordo com as reivindicações de 1 a 20, **caracterizado** pelo fato que na etapa b) etileno é copolimerizado com α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, em que T é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, e opcionalmente um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional; desde que não seja produzido um homopolímero.