



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

**(11) PI 0620567-4 B1**



**(22) Data do Depósito:** 07/12/2006

**(45) Data de Concessão:** 29/05/2018

**(54) Título:** PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE ETILENO/(ALFA)-OLEFINA

**(51) Int.Cl.:** C08F 210/16; C08F 4/659; C07F 7/00

**(30) Prioridade Unionista:** 09/12/2005 US 60/749,308

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

**(72) Inventor(es):** PHILLIP D. HUSTAD; ROGER L. KUHLMAN; ROBERT D. J. FROESE; TIMOTHY T. WENZEL; JOSEPH N. COALTER III

"PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ $\alpha$ -OLEFINA"

Campo da invenção

[0001] A presente invenção relaciona-se com composições e processos para produzir composições poliméricas de etileno/ $\alpha$ -olefina. Mais particularmente, a invenção se relaciona com processos para produzir composições de etileno/ $\alpha$ -olefina tendo uma distribuição de peso molecular controlada.

Antecedentes e sumário da invenção

[0002] É desejável produzir composições de etileno/ $\alpha$ -olefina de distribuição de peso molecular controlada de uma maneira eficiente em custos. Em particular composições de etileno/ $\alpha$ -olefina tendo uma distribuição da composição de peso molecular multimodal (dois ou mais modos onde o caso de dois pode ser intercambiavelmente referido como bimodal ou multimodal) são freqüentemente desejáveis para algumas aplicações, por exemplo, tubos para gás natural, esgotos, mineração, etc. Também, algumas aplicações podem requerer composições onde uma porção de baixo peso molecular da citada composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tenha uma densidade mais alta do que uma porção de alto peso molecular da citada composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Infelizmente, até esta data os processos disponíveis não controlam efetivamente e eficientemente a distribuição ou resultam em composições com as desejadas combinações de densidade e peso molecular.

[0003] Novos processos têm sido descobertos os quais resultam em controle efetivo da distribuição de peso molecular. Vantajosamente, os processos inventivos podem ser

designados para resultar em composições onde uma porção de baixo peso molecular da citada composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tenha uma densidade mais alta do que uma porção de alto peso molecular da citada composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Também, a composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina pode ser produzida em um reator de polimerização único e/ou usando um catalisador único. Novas composições freqüentemente podem resultar dos processos mencionados anteriormente. As citadas novas composições compreendem uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina com uma distribuição de peso molecular multimodal e uma ou mais moléculas tendo um peso molecular em gramas igual a cerca de ((o peso molecular de um ligante de arila ou hidrocarbila de um pré-catalisador) + 28 + 14\*X), onde X representa um número inteiro de zero a 10, preferivelmente de zero a 8.

#### Descrição resumida dos desenhos

[0004] As figuras 1-14 são uma série de slides explicando o comportamento multi-sítio em copolimerizações.

[0005] As figuras 15-19 são escaneamentos de calorimetria diferencial (DSC) para polímero produzido a partir dos Exemplos 4, 6, 12, 14 e 15, respectivamente.

[0006] A figura 20 representa distribuições de pesos moleculares de copolímeros de etileno-octeno.

[0007] A figura 21 representa o efeito da fração molar de octeno na fração de polímero de alto peso molecular.

#### Descrição detalhada da invenção

#### Definições gerais

[0008] Se e quando empregados aqui os seguintes termos devem ter o significado dado para os propósitos desta

invenção:

[0009] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, sejam do mesmo tipo ou diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" bem como "interpolímero".

[0010] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes) bem como o termo "terpolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Ele também abrange polímeros produzidos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[0011] O termo "copolímero multibloco" ou "copolímero segmentado" se refere a um polímero compreendendo duas ou mais regiões quimicamente distintas ou segmentos (referidos como "blocos") preferivelmente unidos de uma maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade com extremidade com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de modo pendente ou enxertadas. Em uma configuração preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado neles, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de tacticidade (isotático ou sindiotático), régio-regularidade ou régio-irregularidade, na quantidade de ramificações, incluindo ramificações de cadeia longa ou hiper-ramificações, na

homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros multibloco são caracterizados por distribuições únicas de ambos índices de polidispersividade (PDI ou Mw/Mn), distribuição de comprimentos de blocos, e/ou distribuição de número de blocos devido ao processo único produzindo os copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos em um processo contínuo, os polímeros multibloco possuem PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1.

[0012] Na descrição seguinte, todos os números divulgados aqui são valores aproximados, independente de se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é usada em conexão com os mesmos. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior,  $R^L$  e um limite superior,  $R^U$ , for divulgada, qualquer número caindo dentro da faixa é especificamente divulgado. Em particular, os seguintes números dentro da faixa são especificamente divulgados:  $R = R^L + k * (R^U - R^L)$ , onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, isto é, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento,..., 50 por cento, 51 por cento, 52 por cento,..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além do mais, qualquer faixa numérica definida por dois números R como definidos acima também é especificamente divulgada.

[0013] "Densidade" é testada de acordo com a ASTM D792.

[0014] "Índice de fundido ( $I_2$ )" é determinado de acordo com a ASTM D1238 usando um peso de 2,16 kg a 190°C para

polímeros compreendendo etileno como o componente principal no polímero.

[0015] "Taxa de Fluxo de Fundido (MVR)" é determinada de acordo com a ASTM D1238 usando um peso de 2,16 kg a 230°C para polímeros compreendendo propileno como o componente principal no polímero.

[0016] "Distribuição de peso molecular" ou MWD é medida por GPC convencional pelo procedimento descrito por Williams, T.; Ward, L. M. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition* [Revista da ciência de polímeros, edição de cartas de polímeros] (1968), 6(9), 621-624. O coeficiente B é 1. O coeficiente A é 0,4316.

#### Controlando peso molecular e densidade

[0017] Foi descoberto que a distribuição de peso molecular de um polímero resultante pode ser controlada. Por exemplo, usando as condições de reação corretas (p.ex., um ambiente de reação homogêneo bem misturado, uma concentração de estado estável de dois ou mais monômeros tais como etileno e uma α-olefina como octeno, e um pré-catalisador ou catalisador correto) a "divisão" do peso molecular bimodal do polímero pode ser controlada pelas frações molares ( $f$ ) dos dois ou mais monômeros,  $n$ , tal que a fração molar do monômero  $m$  seja definida como:

$$f_m = \frac{[Monômero_m]}{\sum_{i=1}^n [Monômero_i]}$$

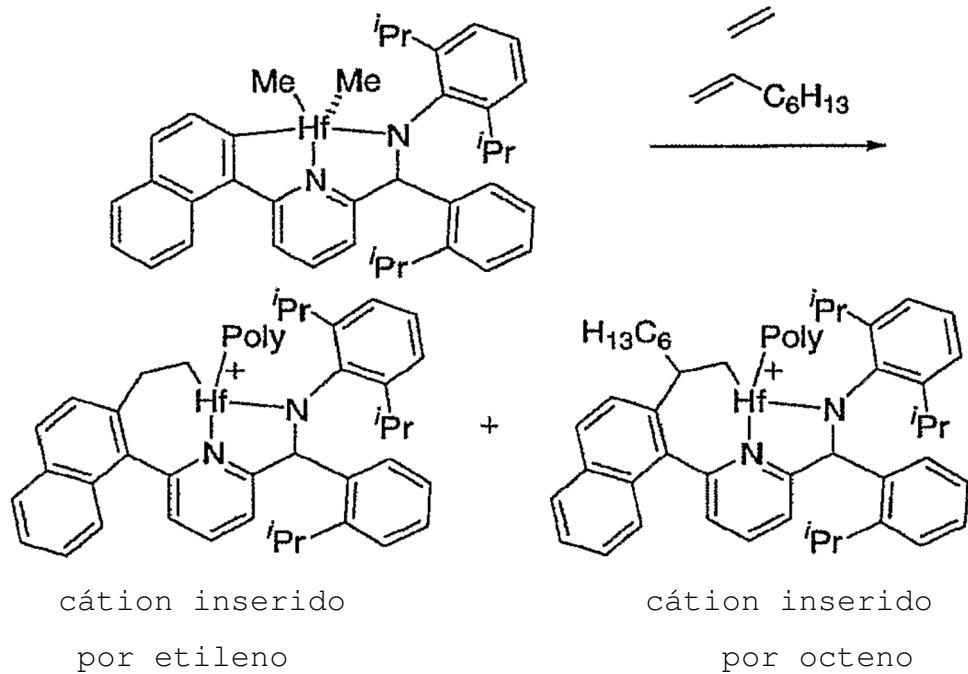
[0018] Isto é, o peso molecular dividido pode ser controlado tal que ele seja basicamente uma função das concentrações relativas de monômeros em solução. Estas mesmas concentrações relativas de monômeros também podem, dependendo das condições de reação, determinar a composição global (isto

é, densidade) do polímero total.

[0019] Um aspecto de controlar a pureza monomérica útil aqui é utilizar uma corrente lateral de monômero em contato com um catalisador selecionado em um reator tubular de fluxo pistonado. Se o monômero for impuro, então uma exotermia mais baixa do que esperada será observada no reator tubular de fluxo pistonado. Desta maneira, a pureza do monômero é monitorada e ajustada se necessário.

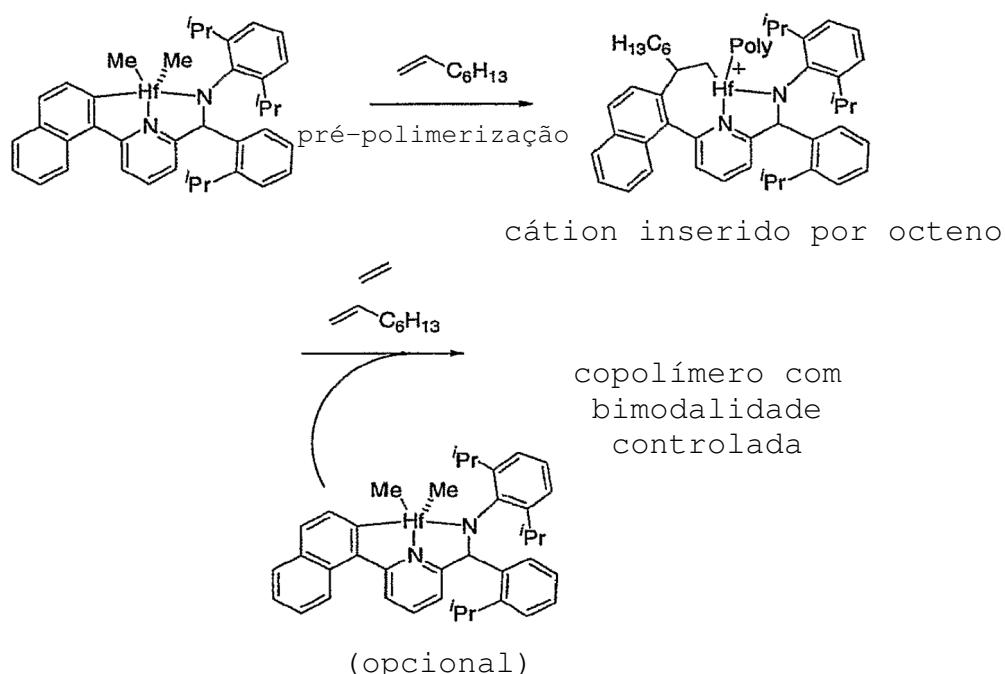
[0020] Embora não desejando serem garantidos por qualquer teoria os Depositantes descobriram que a razão para que o relacionamento de divisão da concentração monomérica:divisão de peso molecular possa ser levado a ocorrer é que uma espécie de catalisador diferente pode ser produzida a partir de cada reagente monomérico. Isto significa que um polímero de peso molecular mais baixo é formado por uma forma "inserida por etileno" do catalisador, enquanto uma forma "inserida por  $\alpha$ -olefina" do catalisador proporciona um polímero de peso molecular mais alto. Vantajosamente, isto resulta em uma divisão de peso molecular que é controlada controlando as quantidades relativas das várias espécies de catalisador que são formadas.

[0021] Como um exemplo é acreditado que o catalisador de Háfnio abaixo possa ser produzido para formar um cátion inserido por etileno e um cátion inserido por octeno na presença de etileno e octeno e condições corretas de reação incluindo, por exemplo, um ambiente de reação homogêneo bem misturado.



[0022] Portanto, a presente invenção permite controlar a divisão de peso molecular de vários modos. Um método da presente invenção envolve mudar a estrutura do ligante de um dado catalisador para afetar a divisão resultante para um dado copolímero de densidade global. Assim, pode-se selecionar pré-catalisador(es) adequado(s) para a polimerização para controlar as concentrações de um cátion inserido por etileno e/ou um cátion inserido por octeno e dessa forma controlar a divisão de peso molecular resultante. Alternativamente, a presente invenção permite controlar a divisão polimérica a partir de um dado precursor de catalisador. Por exemplo, um tal método seria fazer uma pré-reação ou pré-polimerização de tipos, p.ex., contatar um pré-catalisador com um único monômero para gerar as concentrações de espécies de catalisador desejadas, então alimentar parte de ou todo este produto de pré-reação ao reator. Isto pode

opcionalmente ser feito com a adição de pré-catalisador puro, provendo um alto grau de controle sobre a bimodalidade do polímero resultante.



[0023] Em ainda uma outra alternativa da presente invenção, a divisão polimérica pode ser modificada mudando variáveis do processo. Por exemplo, pode-se controlar a quantidade de catalisador inserido controlando gradientes da composição, especialmente em casos quando a inserção ocorre em estágios iniciais de ativação de catalisador. Em um reator em loop de solução, por exemplo, um gradiente de composição monomérica pode ser conseguido modificando a velocidade na qual o efluente do reator circula através do reator. Isto pode resultar em diferenças na fração molar comonomérica em diferentes lugares dentro do reator. O reator pode ser configurado para tirar vantagem disto por colocação estratégica de pontos de injeção de catalisador e monômero e/ou a cronometragem do citado contato de catalisador e monômero.

[0024] Em ainda uma outra alternativa, um ou mais compostos podem ser sintetizados diretamente tal que a razão desejada de cátions inseridos por etileno:cátions inseridos por  $\alpha$ -olefina possa ser diretamente controlada.

Processo geral para usar um pré-catalisador para controlar peso molecular

[0025] Como registrado acima, os Depositantes descobriram um número de modos para controlar a distribuição de peso molecular na produção de uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Um processo compreende:

- (a) selecionar pelo menos um pré-catalisador adequado compreendendo pelo menos uma ligação metal-arila ou metal-hidrocarbila, sendo que cada molécula de pré-catalisador é essencialmente igual a cada outra molécula de pré-catalisador;
- (b) contatar etileno, pelo menos uma  $\alpha$ -olefina, e o citado pré-catalisador;
- (c) selecionar razões de concentrações de etileno:alfa-olefina suficientes para ativar o pré-catalisador, e
- (d) formar uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina sob condições de polimerização em reação contínua; e, opcionalmente,
- (e) selecionar uma divisão de peso molecular do interpolímero como determinada pelas frações molares (f) dos dois ou mais monômeros, n, tal que a fração molar do monômero m seja definida como:

$$f_m = \frac{[Monômero_m]}{\sum_{i=1}^n [Monômero_i]}$$

para produzir uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina com uma distribuição controlada de peso molecular

bimodal ou multimodal.

[0026] Um outro processo compreende:

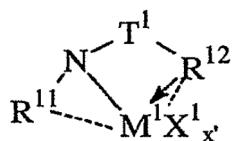
- (a) selecionar pelo menos um pré-catalisador adequado compreendendo pelo menos uma ligação metal-arila ou metal-hidrocarbila, sendo que cada molécula de pré-catalisador é essencialmente igual a cada outra molecular de pré-catalisador;
- (b) contatar pelo menos um composto orgânico, e o citado pré-catalisador adequado;
- (c) selecionar pelo menos uma concentração de composto orgânico suficiente para ativar o pré-catalisador, e
- (d) formar uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina sob condições de polimerização em reação contínua; e, opcionalmente,
- (e) selecionar uma divisão de peso molecular do interpolímero como determinada pela concentração do um ou mais compostos orgânicos para produzir uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina com uma distribuição controlada de peso molecular bimodal ou multimodal.

Contato de pré-catalisador adequado com (1) etileno e uma  $\alpha$ -olefina ou (2) composto orgânico

[0027] Os pré-catalisadores adequados podem ser selecionados a partir de qualquer um daqueles compreendendo pelo menos uma ligação metal-arila ou metal-hidrocarbila. O arila pode ser qualquer molécula ou ligante que tenha a estrutura de anel característica de, por exemplo, fenila, naftalenila, fenantrenila, antracenila, etc. O hidrocarbila pode ser qualquer molécula ou ligante compreendendo hidrogênio e carbono tal como benzila. Adicionalmente, um heteroátomo tal como nitrogênio, oxigênio, etc. pode ser

substituído por um ou mais átomos de carbono do arila ou hidrocarbila tal que arila inclua heteroarila e hidrocarbila inclua heterohidrocarbila. Similarmente, um ou mais hidrogênios do arila ou hidrocarbila podem ser substituídos com qualquer substituinte que substancialmente não interfira com a atividade desejada do pré-catalisador. Tais substituintes incluem, mas não estão limitados a, alquila, halo, nitro, amino, alifático, cicloalifático, hidróxi, substituídos ou não substituídos, e similares. Preferivelmente cada molécula de pré-catalisador é essencialmente igual a cada outra molécula de pré-catalisador. Por isto é pretendido que as estruturas químicas das moléculas sejam substancialmente as mesmas. Também preferíveis são aquelas estruturas nas quais a tensão de anel é capaz de ser aliviada do ligante de metal-hidrocarbila quando contatadas com etileno ou uma  $\alpha$ -olefina.

[0028] Pré-catalisadores particularmente adequados são selecionados do grupo consistindo de compostos heteroarila substituídos com hidrocarbilamina correspondendo à fórmula:



onde:

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

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

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

$M^1$  compreende háfnio ou outro metal do Grupo 4;

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

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

e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas respectivamente, ou uma mistura das mesmas, em contato com um co-catalisador adequado.

[0029] O pré-catalisador e catalisadores opcionais se desejado são contatados com ou (1) etileno e uma  $\alpha$ -olefina ou (2) um composto orgânico tal como, por exemplo, acetona ou uma mistura de cetonas ou (3) misturas dos mesmos, de uma maneira e em quantidades suficientes para ativar o pré-catalisador. Alguém experiente na técnica reconhecerá que um cocatalisador tal como aqueles descritos abaixo pode ser útil neste estágio ou em um estágio posterior. As condições geralmente variarão dependendo do polímero desejado e dos equipamentos empregados. Entretanto, alguém experiente na técnica pode prontamente determinar as condições adequadas usando a presente especificação, conhecimento anterior, a técnica anterior, e experimentação de rotina. Orientação é dada em, por exemplo, as patentes U.S. n°s 6.960.635; 6.946.535; 6.943.215; 6.927.256; 6.919.407; e 6.906.160 que são incorporadas aqui por referência. Uma vantagem dos processos em questão é que um catalisador único pode ser empregado em um reator único.

[0030] As concentrações de etileno,  $\alpha$ -olefina, e/ou

composto orgânico são tipicamente selecionadas de modo a serem suficientes para ativar o pré-catalisador, e formar a composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina desejada tendo a distribuição desejada de peso molecular. Estas condições de ativação variam dependendo dos reagentes e equipamentos empregados e podem ser as mesmas mas são preferivelmente diferentes das condições de reação de polimerização contínua usadas para formar o interpolímero. Mais especificamente, a razão de monômeros inicial usada durante a ativação pode ser a mesma mas é preferivelmente diferente da razão de monômeros usada durante a polimerização do interpolímero. Embora estas razões freqüentemente variem de acordo com as condições da reação e do produto desejado, a divisão de peso molecular do interpolímero pode usualmente ser controlada selecionando as frações molares ( $f$ ) dos dois ou mais monômeros,  $n$ , tal que a fração molar do monômero  $m$  seja definida como:

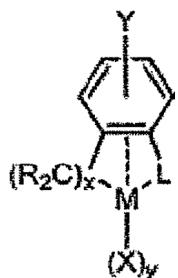
$$f_m = \frac{[Monômero_m]}{\sum_{i=1}^n [Monômero_i]}$$

[0031] Vantajosamente, o polímero resultante freqüentemente tem uma porção de baixo peso molecular que tem uma densidade mais alta do que a porção de alto peso molecular. Embora condições de reação de polimerização em bateladas ou contínua possam ser empregadas, é preferível empregar condições de reação de polimerização contínua durante a formação do interpolímero. Entretanto, as condições de reação de polimerização contínua ainda podem ser empregadas mesmo se o pré-catalisador for ativado separadamente da polimerização principal.

Processos gerais para usar um catalisador sintetizado para

controlar distribuição de peso molecular

[0032] Um outro processo para controlar peso molecular compreende contatar etileno, uma  $\alpha$ -olefina, e um catalisador adequado sob condições de reação suficientes para formar uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina onde o catalisador compreende uma quantidade catalítica de uma molécula tendo a estrutura:



onde M = metal do grupo 2 - 8, preferivelmente grupo 4 como uma parcela neutra ou carregada;

Y = qualquer substituinte incluindo anéis fundidos;

L = qualquer grupo de ligação, especialmente um piridila ou piridilamida;

X = alquila, arila, alquila substituído, H ou hidreto, haleto, ou outra parcela aniônica;

y = um número inteiro de 0 até a valência completa de M;

R = alquila, arila, haloalquila, haloarila, hidrogênio, etc;

x = 1 - 6, especialmente 2;

Linha tracejada = ligação opcional, especialmente uma ligação fraca; e

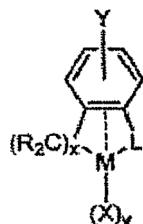
X e  $(\text{CR}_2)_x$  podem ser preso ou parte de um anel.

[0033] O uso de várias formas da estrutura de catalisador mencionada anteriormente permite alguém experiente na técnica controlar diretamente as concentrações de uma forma "inserida por etileno" do catalisador e uma forma "inserida por  $\alpha$ -olefina" do catalisador. Controlando diretamente estas

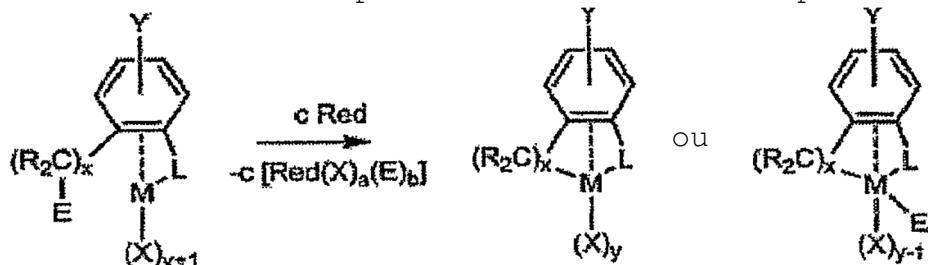
concentrações a divisão de peso molecular do interpolímero pode ser controlada. Isto permite alguém experiente na técnica empregar uma faixa muito mais ampla de condições de reação e ainda controlar a distribuição de peso molecular. Por exemplo, é então possível controlar a distribuição de peso molecular através de uma faixa mais ampla de concentrações de monômeros.

[0034] O catalisador acima pode ser sintetizado por qualquer método conveniente.

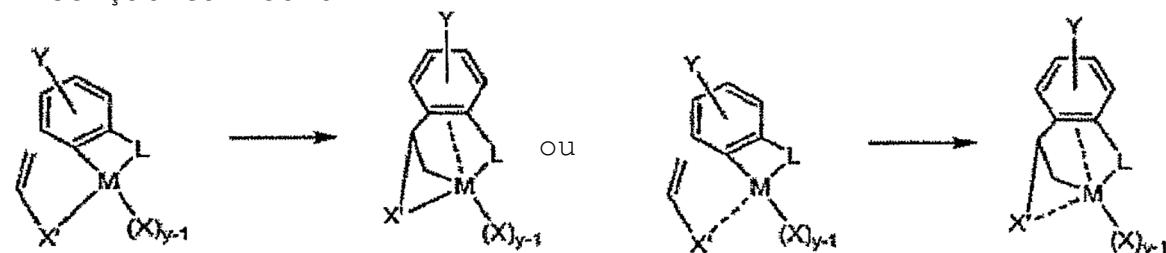
#### Estruturas de catalisador



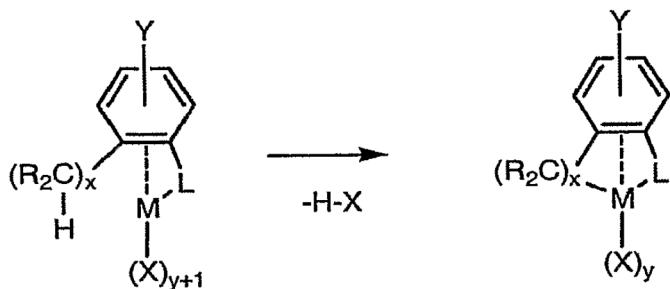
Métodos de síntese possíveis incluindo acoplamento tal como



Inserção tal como



ou por ciclometalação tal como



onde  $M =$  metal do grupo 2 - 8, preferivelmente grupo 4 como uma parcela neutra ou carregada.

$Y =$  qualquer substituinte incluindo anéis fundidos.

$L =$  qualquer grupo ligante, especialmente um piridila ou piridilamida.

$X =$  alquila, arila, alquila substituído, H, ou hidreto, haleto, ou outra parcela aniónica.

$y =$  número para completar a valência de  $M$ .

$R =$  alquila, arila, haloalquila, haloarila, hidrogênio, etc.

$x = 1 - 6$ , especialmente 2.

Linha tracejada = ligação opcional, especialmente uma ligação fraca

$X$  e  $(CR_2)_x$  podem ser presos ou parte de um anel.

$E =$  qualquer parcela aniónica (incluindo alquila ou arila) ou H de uma unidade C-H

Red = agente redutor

$a + b =$  número para completar a valência de Red quando oxidado

$c =$  número de equivalentes de Red requeridos para unir  $(CR_2)_x$  a  $M$

[0035] Como alguém experiente na técnica pode apreciar também pode ser desejável em algumas situações usar método de síntese *in situ* tal que o catalisador seja formado durante a reação de polimerização.

### Cocatalisadores

[0036] Como alguém experiente na técnica apreciará será útil combinar o pré-catalisador ou catalisador sintetizado com um cocatalisador adequado, preferivelmente um cocatalisador formador de cátions, um ácido de Lewis forte, ou uma combinação dos mesmos. Em uma configuração preferida, o agente transportador, se empregado, é empregado tanto com propósitos de transportar cadeia quanto o componente cocatalisador da composição de catalisador.

[0037] Os complexos metálicos desejavelmente são tornados cataliticamente ativos por combinação com um cocatalisador formador de cátions, tal como aqueles conhecidos anteriormente na técnica para uso com complexos de polimerização de olefina metal do Grupo 4. Cocatalisadores formadores de cátions adequados para uso aqui incluem ácidos de Lewis neutros, tais como compostos do Grupo 13 substituídos com hidrocarbila C<sub>1-30</sub>, especialmente compostos de tri(hidrocarbil)alumínio ou tri(hidrocaril)bоро e derivados halogenados (incluindo perhalogenados) dos mesmos, tendo de 1 a 10 carbonos em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, mas especificamente compostos tri(aril)bоро perfluorados, e o mais especialmente tris(pentafluoro-fenil)borano; compostos formadores de íons não poliméricos, compatíveis, não coordenadores (incluindo o uso de tais compostos sob condições oxidantes), especialmente o uso de sais de amônio, fosfônio, oxônio, carbônio, silílio ou sulfônio de ânions não coordenadores, compatíveis, ou sais de ferrocênio, chumbo ou prata de ânions não coordenadores compatíveis; e combinações dos cocatalisadores e técnicas formadores de cátions anteriores. Os cocatalisadores de ativação e as técnicas de ativação anteriores foram ensinados

anteriormente com relação a diferentes complexos metálicos para polimerizações de olefina nas seguintes referências: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/155534, e WO99/42467.

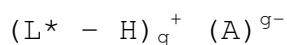
[0038] Combinações de ácidos de Lewis neutros, especialmente a combinação de um composto de trialquil alumínio tendo de 1 a 4 carbonos em cada grupo alquila e um composto de tri(hidrocarbil)boro halogenado tendo de 1 a 20 carbonos em cada grupo hidrocarbila, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinações adicionais de tais misturas de ácido de Lewis neutro com um alumoxano polimérico ou oligomérico, e combinações de um ácido de Lewis neutro único, especialmente tris(pentafluorofenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico podem ser usadas como cocatalisadores de ativação. Razões molares preferidas de complexo metálico:(pentafluorofenil)borano:alumoxano são de 1:1:1 a 1:5:20, mais preferivelmente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0039] Compostos formadores de íons adequados úteis como cocatalisadores em uma configuração da presente invenção compreendem um cátion que é um ácido de Bronsted capaz de doar um próton, e um ânion não coordenador, compatível,  $A^-$ . Como usado aqui, o termo "não coordenador" significa um ânion ou substância que ou não se coordena com o complexo precursor contendo metal do Grupo 4 e ou derivado catalítico a partir dele, ou que é somente fracamente coordenado com tais complexos permanecendo dessa forma suficientemente propenso a ser deslocado por uma base de Lewis neutra. Um ânion não coordenador especificamente se refere a um ânion que quando

funcionando como um ânion balanceador de carga em um complexo metálico catiônico não transfere um substituinte aniônico ou fragmento do mesmo para o citado cátion formando dessa forma complexos neutros. "Ânions compatíveis" são ânions que não são degradados para a neutralidade quando o complexo formado inicialmente se decompõe e não são interferentes com polimerização subsequente ou outros usos desejados do complexo.

[0040] Ânions preferidos são aqueles contendo um único complexo de coordenação compreendendo um metal suportando carga ou núcleo metalóide cujo ânion seja capaz de equilibrar a carga da espécie de catalisador ativo (o cátion metálico) que pode ser formada quando os dois componentes são combinados. Também, o citado ânion deve ser suficientemente propenso a ser deslocado por compostos olefínicos, diolefínicos e acetilenicamente insaturados ou outras bases de Lewis neutras tais como éteres ou nitrilas. Metais adequados incluem, mas não estão limitados a, alumínio, ouro e platina. Metalóides adequados incluem, mas não estão limitados a, boro, fósforo, e silício. Compostos contendo ânions que compreendem complexos de coordenação contendo um único átomo de metal ou metalóide são, claro, bem conhecidos e muitos, particularmente tais compostos contendo um único átomo de boro na porção ânion, são comercialmente disponíveis.

[0041] Preferivelmente tais cocatalisadores podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde:

$L^*$  é uma base de Lewis neutra;

$(L^* - H)^+$  é um ácido de Bronsted conjugado de  $L^*$ ;  
 $A^{g^-}$  é um ânion compatível, não coordenador, tendo uma carga de  $g^-$ , e  
 $g$  é um número inteiro de 1 a 3.

[0042] Mais preferivelmente  $A^{g^-}$  corresponde à fórmula:  
 $[M'Q_4]^-$ ;

onde:

$M'$  é boro ou alumínio no estado de oxidação formal +3; e  
 $Q$  independentemente em cada ocorrência é selecionado de hidreto, dialquilamido, haleto, hidrocarbila, óxido de hidrocarbila, hidrocarbila substituído com halo, hidrocarbiloxy substituído com halo, e radicais sililhidrocarbila substituídos (incluindo radicais hidrocarbila perhalogenado, hidrocarbiloxy perhalogenado e sililhidrocarbila perhalogenado), o citado  $Q$  tendo até 20 carbonos com a ressalva que em não mais que uma ocorrência  $Q$  seja haleto. Exemplos de grupos  $Q$  de óxido de hidrocarbila adequados são divulgados na US-A-5.296.433.

[0043] Em uma configuração mais preferida, d é um, isto é, o contra-íon tem uma única carga negativa e é  $A^-$ . Cocatalisadores de ativação compreendendo boro que são particularmente úteis na preparação de catalisadores desta invenção podem ser representados pela seguinte fórmula geral:

$(L^* - H)^+(BQ_4)^-$ ;

onde:

$L^*$  é como definido anteriormente;  
 $B$  é boro em um estado de oxidação formal de 3; e  
 $Q$  é um grupo hidrocarbila, hidrocarbiloxy, hidrocarbila fluorado, hidrocarbiloxy fluorado, ou sililhidrocarbila fluorado de até 20 átomos não de hidrogênio, com a ressalva

que em não mais que uma ocasião Q seja hidrocarbila.

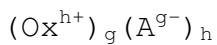
[0044] Sais de base de Lewis preferidos são sais de amônio, mais preferivelmente sais de trialquilamônio contendo um ou mais grupos alquila C<sub>12-40</sub>. O mais preferivelmente, Q é em cada ocorrência um grupo arila fluorado, especialmente, um grupo pentafluorofenila.

[0045] Exemplos ilustrativos, mas não limitantes, de compostos de boro que podem ser usados como um cocatalisador de ativação na preparação dos catalisadores melhorados desta invenção são sais de amônio tri-substituídos tais como: borato de trimetilamônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de trietilamônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de tripropilamônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de tri(n-butil)amônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de tri(sec-butila)amônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de N,N-dimetilanilínio tetraquis(pentafluorofenila), borato de N,N-dimetilanilínio n-butiltris(pentafluorofenila), borato de N,N-dimetilanilínio benziltris(pentafluorofenila), borato de N,N-dimetilanilínio tetraquis(4-(t-butildimeitlsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenila), borato de N,N-dimetilanilínio tetraquis(4-(trisisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenila), borato de N,N-dimetilanilínio pentafuorofenoxitris(pentafluorofenila), borato de N,N-dietilanilínio tetraquis(pentafluorofenila), borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilínio tetraquis(pentafluorofenila), borato de dimetiloctadecilamônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de metildioctadecilamônio tetraquis(pentafluorofenila), sais de dialquil amônio tais como: borato de di-(i-propil)amônio tetraquis(pentafluorofenila),

borato de metiloctadecilamônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de metiloctadecilamônio tetraquis(pentafluorofenila), e borato de dioctadecilamônio tetraquis(pentafluorofenila); sais de fosfônio tri-substituídos tais como:  
 borato de trifenilfosfônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de metildioctadecilfosfônio tetraquis(pentafluorofenila), e borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfônio tetraquis(pentafluorofenila); sais de oxônio di-substituídos tais como:  
 borato de difeniloxônio tetraquis(pentafluorofenila), borato de di(o-tolil)oxônio tetraquis(pentafluorofenila), e borato de di(octadecil)oxônio tetraquis(pentafluorofenila); sais de sulfônio di-substituídos tais como:  
 borato de di(o-tolil)sulfônio tetraquis(pentafluorofenila), e borato de metiloctadecilsulfônio tetraquis(pentafluorofenila).

[0046] Cátions  $(L^* - H)^+$  preferidos são cátions de metildioctadecilamônio, cátions de dimetiloctadecilamônio, e cátions de amônio derivados de misturas de trialquil aminas contendo um ou 2 grupos alquila  $C_{14-18}$ .

[0047] Um outro cocatalisador de ativação, formador de íons, adequado compreende um sal de um agente oxidante catiônico e um ânion compatível, não coordenador representado pela fórmula:



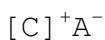
onde:

$Ox^{h+}$  é um agente oxidante catiônico tendo uma carga de  $h^+$ ;  $h$  é um número inteiro de 1 a 3; e  $A^{g-}$  e  $g$  são como definidos anteriormente.

[0048] Exemplos de agentes oxidantes catiônicos incluem,

ferrocênio, ferrocênio substituído com hidrocarbila,  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{PB}^{+2}$ . Configurações preferidas de  $\text{A}^{\text{g}-}$  são aqueles ânions definidos anteriormente com relação aos cocatalisadores de ativação contendo ácido de Bronsted, especialmente borato de tetraquis(pentafluorofenila).

[0049] Um outro cocatalisador de ativação, formador de íons, adequado compreende um composto que é um sal de um íon de carbênio e um ânion compatível, não coordenador representado pela fórmula:



onde:

$[\text{C}]^+$  é um íon de carbênio  $\text{C}_{1-20}$ ; e  $\text{A}^-$  é um ânion compatível, não coordenador, tendo uma carga de -1. Um íon de carbênio preferido é o cátion de tritila, isto é trifenilmetílio.

[0050] Um cocatalisador de ativação, formador de íons adequado adicional compreende um composto que é um sal de um íon de silílio e um ânion compatível, não coordenador representado pela fórmula:



onde:

$\text{Q}^1$  é um hidrocarbila  $\text{C}_{1-10}$ , e  $\text{A}^-$  é como definido anteriormente.

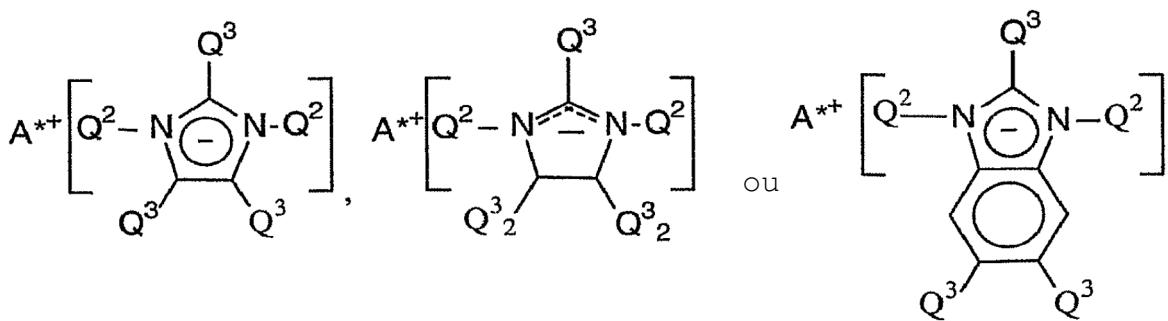
[0051] Cocatalisadores de ativação de sal de silílio preferidos são borato de trimetilsilílio tetraquispentafluorofenila, borato de trietilsilílio tetraquispentafluorofenila e adutos dos mesmos substituídos com éter. Sais de silílio foram genericamente divulgados anteriormente em J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, bem como Lambert, J.B., e outros, Organometallics [Organometálicos], 1994, 13, 2430-2443. O uso dos sais de

silílio acima como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização por adição é divulgado na US-A-5.625.087.

[0052] Certos complexos de álcoois, mercaptanas, silanóis, e oximas com tris(pentafluorofenil)borano também são ativadores de catalisador efetivos e podem ser usados de acordo com a presente invenção. Tais cocatalisadores são divulgados na US-A-5.296.433.

[0053] Cocatalisadores de ativação adequados para uso aqui também incluem alumoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado com triisobutil alumínio (MMAO), ou isobutilalumoxano; alumoxanos modificados com ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados com tri(hidrocarbil)alumino perhalogenado ou tri(hidrocarbil)boro perhalogenado, tendo de 1 a 10 carbonos em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, e o mais especialmente alumoxanos modificados com tris(pentafluorofenil)borano. Tais cocatalisadores são divulgados anteriormente nas patentes 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521, e 6.696.379.

[0054] Uma classe de cocatalisadores compreendendo ânions não coordenadores genericamente referidos como ânions expandidos, divulgada adicionalmente na patente US 6.395.671, pode ser empregada adequadamente para ativar os complexos metálicos da presente invenção para polimerização de olefina. Geralmente, estes cocatalisadores (ilustrados por aqueles tendo ânions imidazoleto, imidazoleto substituído, imidazolineto, imidazolineto substituído, benzimidazoleto, ou benzimidazoleto substituído) podem ser representados como segue:



onde:

$A^{*+}$  é um cátion, especialmente um cátion contendo próton, e preferivelmente é um cátion de trihidrocarbil amônio contendo um ou dois grupos alquila  $C_{10-40}$ , especialmente um cátion de metil di (alquila  $C_{14-20}$ )amônio,  
 $Q^3$ , independentemente em cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo halo, hidrocarbila, halocarbila, halohidrocarbila, sililhidrocarbila, ou silila, (incluindo mono-, di- e tri(hidrocarbil)silila de até 30 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente alquila  $C_{1-20}$ , e  
 $Q^2$  é tris(pentafluorofenil)borano ou tris(pentafluorofenil)alumano.

[0055] Exemplos destes ativadores de catalisador incluem sais de trihidrocarbilamônio, especialmente, sais de metildi(alquila  $C_{14-20}$ )amônio de:

imidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)borano), 2-undecylimidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)borano), 2-heptadecylimidazoleto de bis(tris(pentafluorofenila)borano), imidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecila), imidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecila), imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)borano), imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecila, imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)borano)-

2-heptadecila, imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecila), imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecila), benzimidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetila, benzimidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecila), imidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano), imidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecila, imidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano-2-heptadecila, imidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano-4,5-bis(undecila), imidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecila), imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano), imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecila, imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecila, imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano-4,5-bis(undecila), imidazolineto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano-4,5-bis(heptadecila), benzimidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano-5,6-dimetila, e benzimidazoleto de bis(tris(pentafluorofenil)alumano-5,6-bis(undecila)).

[0056] Outros ativadores incluem aqueles descritos na publicação PCT WO 98/07515 tal como fluoroaluminato de tris(2,2',2"-nonafluorobifenila). Combinações de ativadores também são contempladas pela invenção, por exemplo, alumoxanos e ativadores ionizantes em combinações, veja por exemplo, EP-A-0 573120, publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 e patentes US 5.153.157 e 5.453.410. A WO 98/09996 descreve compostos de catalisador de ativação com

percloratos, periodatos e iodatos, incluindo seus hidratos. A WO 99/18135 descreve o uso de ativadores de organoboroalumínio. A WO 03/101761 divulga ativadores de catalisador que são adutos de ácidos de Bronsted com ácidos de Lewis. Outros ativadores ou métodos para ativar um composto catalisador são descritos nas, por exemplo, patentes US 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981, e publicação PCT WO 98/32775. Todos os ativadores de catalisador anteriores bem como quaisquer outros ativadores conhecidos para catalisadores de complexo de metal de transição podem ser empregados sozinhos ou em combinação de acordo com a presente invenção, entretanto, para melhores resultados cocatalisadores contendo alumoxano são evitados.

[0057] A razão molar de catalisador/cocatalisador empregados preferivelmente varia de 1:10.000 a 100:1, mais preferivelmente de 1:5.000 a 10:1, o amsi preferivelmente de 1:1.000 a 1:1. Alumoxano, quando usado por si próprio como um cocatalisador de ativação, é empregado em grande quantidade, geralmente pelo menos 100 vezes a quantidade de complexo metálico em uma base molar. Tris(pentafluorofenil)borano, quando usado como um cocatalisador de ativação é empregado em uma razão molar para o complexo metálico de 0,5:1 a 10:1, mais preferivelmente de 1:1 a 6:1, o mais preferivelmente de 1:1 a 5:1. Os cocatalisadores de ativação restantes são geralmente empregados em quantidade aproximadamente eqüimolar com o complexo metálico.

#### Novas composições da presente invenção

[0058] Vantajosamente, as novas composições da presente invenção compreendem uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina com uma distribuição de peso molecular

multimodal de uma ou mais moléculas tendo um peso molecular em gramas igual a cerca de ((o peso molecular de um ligante de arila ou hidrocarbila de um pré-catalisador) + 28 + 14\*X), onde X representa um número inteiro de zero a 10, preferivelmente de zero a 8. O ligante de arila ou hidrocarbila pode ser qualquer um daqueles descritos acima. A molécula pode ser observada na composição extraindo o interpolímero com um solvente tal como cloreto de metileno, adicionando um outro solvente tal como um álcool, p.ex., etanol, e decantando. O decantado pode então ser analisado por qualquer método analítico conveniente tal com cromatografia gasosa acoplada com espectroscopia de massa. A citada composição também pode conter etileno, uma  $\alpha$ -olefina, um produto da reação ou uma mistura dos mesmos.

[0059] Outras novas composições da presente invenção incluem o catalisador que pode ser sintetizado como descrito acima opcionalmente misturado com etileno, uma  $\alpha$ -olefina, um produto da reação ou uma mistura dos mesmos.

Componente(s) de interpolímero multibloco de etileno/ $\alpha$ -olefina

[0060] Os processos gerais descritos acima também podem ser usados para produzir um interpolímero multibloco de etileno/ $\alpha$ -olefina tal como aqueles descritos em, por exemplo, o pedido de patente U.S. copendente nº 11/376.835 depositado em 15 de março de 2006 e publicação PCT nº WO 2005/090427, depositada em 17 de março de 2005, a qual por sua vez reivindica prioridade para o pedido de patente provisória U.S. nº 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004. Para propósitos da prática de patentes dos Estados Unidos, os conteúdos das aplicações acima mencionadas são

aqui incorporados por referência em sua totalidade. Se tal polímero multibloco for desejado então os processos descritos acima também incluirão geralmente um catalisador tal como zinco que seja diferente de qualquer pré-catalisador que possa ser empregado. Em adição, um agente transportador tal como dietil zinco ou outros descritos nas publicações PCT nº WO 2005/090427 serão usualmente empregados. Tais processos então tipicamente resultarão em um polímero onde o polímero tem uma ou mais das seguintes características:

(1) um índice médio de blocos maior do que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior do que cerca de 1,3; ou

(2) pelo menos uma fração molecular com elutos entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, caracterizado pelo fato da fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; ou

(3) uma  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem ao relacionamento:

$$T_m > -2002,9 + 4538,3(d) - 2422,2(d)^2, \text{ preferivelmente } T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2; \text{ ou}$$

(4) uma  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e ser caracterizada pelo fato de um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g, e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida com a diferença de temperatura no pico de DSC mais alto e o pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  têm os seguintes relacionamentos:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g.}$$

$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$  para  $\Delta H$  maior que 130 J/g,

sendo que o pico CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero acumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiverem um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é 30°C; ou

(5) uma recuperação elástica,  $Re$ , em porcentagem em solicitação de 300 por cento e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e tem uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

$Re > 1481 - 1629 (d)$ ; ou

(6) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento mais alto do que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade, e teor de comonômero molar (baseado no polímero todo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; ou

(7) um módulo de armazenagem a 25°C,  $G'(25^\circ\text{C})$ , e um módulo de armazenagem a 100°C,  $G'(100^\circ\text{C})$ , sendo que a razão de  $G'(25^\circ\text{C})$  para  $G'(100^\circ\text{C})$  está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

#### Aplicações e usos finais

[0061] Os polímeros da presente invenção podem ser usados em uma variedade de processos de fabricação de termoplásticos

convencionais para produzir artigos úteis. Tais artigos incluem objetos compreendendo pelo menos uma camada de película, tal com uma película monocamada, ou pelo menos uma camada em uma película multicamada preparada por processo fundido, soprado, calandrado, ou de extrusão; artigos moldados, tais como artigos moldados por sopro, moldados por injeção, ou rotomoldados; extrusões; fibras; e tecidos entrelaçados ou não entrelaçados. Os polímeros descritos aqui também são úteis para operações de revestimento de fios e cabos, bem como em extrusão de folha para operações de formação a vácuo, e artigos moldados por conformação, incluindo o uso de processo de moldagem por injeção, moldagem por sopro ou rotomoldagem. As composições compreendendo os polímeros de olefina também podem ser formadas em artigos fabricados tais como aqueles mencionados anteriormente usando técnicas convencionais de processamento de poliolefina que são bem conhecidas por aqueles experientes na técnica processamento de poliolefina. Dispersões, tanto aquosas quanto não aquosas, também podem ser formadas usando os polímeros ou formulações compreendendo os mesmos. Espumas escumadas compreendendo os polímeros inventados também podem ser formadas, como divulgado no pedido de patente PCT nº PCT/US2004/027593, depositado em 25 de agosto de 2004, e publicado como WO2005/021622. Os polímeros também podem ser reticulados por quaisquer meios conhecidos, tais como o uso de peróxido, feixe de elétrons, silano, azida, ou outra técnica de reticulação. Os polímeros também podem ser quimicamente modificados, tais como por enxerto (por exemplo, pelo uso de anidrido maleico (MAH), silanos, ou outro agente de enxerto), halogenação, aminação, sulfonação, ou outra

modificação química.

[0062] Usos finais adequados para os produtos anteriores incluem películas e fibras elásticas; produtos de toque macio, tais como cabos de escovas de dente e cabos de utensílios domésticos; composições antibloqueio; revestimentos, juntas e perfis de tampas; adesivos (incluindo adesivos termofusíveis e adesivos sensíveis à pressão); calçados (incluindo solas de sapato e revestimentos de sapatos); peças e perfis interiores automotivos; produtos de espuma (de células tanto abertas quanto fechadas); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos; tecidos revestidos; mangueiras; tubulações; calafetação; revestimentos de tampas; pisos; e modificadores de índice de viscosidade, também conhecidos como modificadores de ponto de despejamento, para lubrificantes.

#### Exemplos

[0063] Como registrado acima, a "divisão" de peso molecular bimodal do polímero pode ser selecionada controlando as frações molares ( $f$ ) dos dois ou mais monômeros,  $n$ , tal que a fração molar de monômero  $m$  seja definida como:

$$f_m = \frac{[Monômero_m]}{\sum_{i=1}^n [Monômero_i]}$$

[0064] Isto pode ser quantificado para um copolímero de etileno-octeno como representado nas figuras 20 e 21. Em  $f_2$  baixa, a fração de baixo peso molecular predomina, mas em  $f_2$  alta, a espécie de peso molecular mais alto é mais predominante.

#### Considerações experimentais gerais

[0065] A menos que especificado de outra forma, todos os

reagentes são manuseados sob condições anaeróbicas usando procedimentos standard para o manuseio de materiais extremamente sensíveis ao ar e água. Solventes são usados sem purificação adicional. Todos os outros produtos químicos são materiais comerciais e são usados como recebidos.

Procedimento de polimerização de reator geral

[0066] Uma autoclave AE de 1 galão é purgada em alta temperatura com N<sub>2</sub>. Isopar®E foi adicionado, e o reator é aquecido a 120°C. 1-Octeno e hidrogênio são adicionados em bateladas ao reator e não são regulados durante a corrida. O reator é pressurizado com etileno (450 psi). Soluções do pré-catalisador, cocatalisador (1,2 equivalente ao pré-catalisador), e um expulsor (5 equivalentes ao pré-catalisador) são misturados e então adicionados ao reator usando um flush de Isopar®E a alta pressão. O rendimento polimérico é mantido baixo para minimizar a variação da composição monomérica durante o experimento. Após o tempo de reação prescrito, os conteúdos do reator são despejados em um tacho de resina e misturados com mistura estabilizadora de Irganox®1010/Irgafos168. O polímero é recuperado evaporando a maioria do solvente a temperatura ambiente e então secado adicionalmente em vácuo durante a noite a 90°C. Seguindo a corrida, o reator é flusheado a quente com Isopar®E para evitar contaminação do polímero de corrida para corrida.

Tabela 1. Copolimerização de etileno/octeno em reator de bateladas com pré-catalisador

Amostra #	Pré-catalisador ( $\mu\text{mol}$ )	Alim. de Isopar®E (g)	Alim. de Etíleno (g)	Alim. de Octeno (g)	$f_x$	Rendimento (g)
1	2,0	1591	153	11	0,02	44
2	2,0	1550	151	56	0,10	41
3	2,0	1506	153	100	0,16	46
4	2,5	1402	167	203	0,31	26
5	2,5	1201	168	400	0,47	36
6	2,5	1009	170	605	0,57	44
7	3,0	812	169	801	0,64	66
8	3,0	611	165	1003	0,69	60
9	3,0	401	166	1202	0,73	64
10	3,0	204	166	1402	0,75	52
11	3,5	10	168	1603	0,78	84

\* Condições da polimerização: 1,2 equiv. de co-catalisador, T = 120°C, pressão do reator de 460 psig, 40 mmol de hidrogênio, t = 10 min.

\* Pré-catalisador = [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio dimetila (como divulgado no pedido de patente U.S. nº 20040220050) e um co-catalisador de sais de metildi(alquila C<sub>14-18</sub>)amônio de borato de tetraquis(pentafluorofenila) (como divulgado na patente U.S. nº 5.919.983)

Exemplo	M <sub>w</sub> (kg/mol)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	671	174	3,86
2	588	164	3,59
3	517	139	3,71
4	851	116	7,35
5	972	137	7,10
6	906	164	5,51
7	1015	169	6,02
8	1108	232	4,78
9	1135	202	5,62
10	1148	239	4,81
11	1013	177	5,74

Exemplos 12-15, polimerização em solução contínua, catalisador A1

[0067] Polimerizações em solução contínuas são executadas em um reator de autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos misturados purificado (Isopar®E disponível de ExxonMobil, Inc.), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são fornecidos a um reator equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente para o reator é medida por um controlador de fluxo mássico. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e pressão para o reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de flush para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e o agitador do reator. Estes fluxos são medidos por medidores de fluxo mássico Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou pelo ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (onde usado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo mássico é usado para fornecer hidrogênio ao reator à medida do necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada usando um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entra no fundo do reator. As soluções de componente catalisador são medidas usando bombas e medidores de fluxo mássico e são combinadas com solvente de flush de catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são traçadas com vapor e isoladas.

A polimerização é interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída junto com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um agitador estático. A corrente de produto é então aquecida passando através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto polimérico é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatizante e peletizadora resfriada a água. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 2. Propriedades selecionadas do polímero são fornecidas na Tabela 3.

Tabela 2

Ex.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/h	Solv. kg/h	H <sub>2</sub> sccm <sup>1</sup>	T °C	Pré- catal. Al ppm	Fluxo de Pré- catal. Al <sup>2</sup> kg/h	Conc. co- catal. Al <sup>2</sup> kg/h	Fluxo de co- catal. kg/h	Conc. MMAO ppm	Fluxo de MMAO kg/h	Taxa de Polí <sup>3</sup> kg/h	f <sub>2</sub>	% de Conv. <sup>4</sup>	% de sóli- dos	Ef. <sup>5</sup>
12	53,6	31,4	354	4.470	120	600	0,49	5000	0,49	600	0,45	82,5	0,63	89,6	19,3	281
13	38,6	32,4	288	2.303	"	"	0,38	"	0,38	"	0,40	66,7	0,68	89,1	20,6	303
14	62,1	18,8	425	4.768	"	"	0,63	"	0,62	"	0,65	79,0	0,51	90,1	16,9	202
15	65,5	13,4	345	3.951	130	"	0,86	"	0,85	"	0,44	73,4	0,34	92,2	19,0	145

<sup>1</sup> standard cm<sup>3</sup>/min<sup>2</sup> [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)háfnio dimetila<sup>3</sup> taxa de produção de polímero<sup>4</sup> conversão porcentual de etileno no reator<sup>5</sup> eficiência, kg de polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3

Ex.	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
12	0,8650	1,06	8,36	130	26,6	4,90
13	0,8560	0,92	8,00	142	49,6	2,87
14	0,8800	0,76	7,26	127	30,3	4,18
15	0,9030	0,97	7,00	107	24,3	4,40

[0068] Os copolímeros de etileno-octeno nas figuras 20-21 podem ser produzidos de uma maneira similar.

#### Métodos teóricos e explanação

[0069] Para suportar a presente invenção cálculos foram executados usando o pacote de software comercialmente disponível, Gaussian98 Revisão A.10 distribuído por Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001. As computações utilizaram o método de teoria funcional de densidade (DFT), B3LYP como descrito em, por exemplo, Becke, A. D. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5468; Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Phys. Rev. B 1988, 37, 785; e Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Chem. Phys. Lett. 1989, 157, 200 cada um dos quais é incorporado aqui por referência. Em uns poucos casos, os resultados foram reconfirmados usando teoria convencional com correlação, teoria de perturbação de Møller-Plesset para segunda ordem (MP2) como descrito em, por exemplo Møller, C.; Plesset, M. S. Phys. Rev. 1934, 46, 618; Head-Gordon, M.; Pople, J.A.; Frisch, M.J. Chem. Phys. Lett. 1988, 153, 503; Frisch, M.J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. Chem. Phys. Lett. 1990, 166, 275; Frisch, M.J.; Head-Gordon, M.; Pople, J.A. Chem. Phys. Lett. 1990, 166, 281; Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T. Chem. Phys. Lett. 1994, 220, 122; e Saebo, S.; Almlöf, J. Chem. Phys. Lett. 1989, 154, 83 cada um dos quais é incorporado aqui por referência. Qualitativamente, os resultados usando MP2 foram similares àqueles para B2LYP. Uma série de

diferentes conjuntos base foram usados e testados. Inicialmente o modesto conjunto base LANL2DZ como descrito em, por exemplo, Dunning, Jr., T. H.; Hay, P.J. em Modern Theoretical Chemistry [Química teórica moderna], Ed. H.F. Schaefer, III, Plenum, Nova York, 1976, vol. 3, 1; Hay, P.J. Wadt, W.R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 270; Wadt, W. R; Hay. P.J. J. Chem. Phys. 1985, 82, 284; e Hay, P.J. Wadt, W.R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 299, foi usado para todos os átomos, mas progressivamente conjuntos base maiores foram empregados tais como i) LANL2DZ no metal de transição e 6-31G\* em todos os outros átomos como descrito em Ditchfield, R.; Hehre, W.J.; Pople, J. A. J. Chem. Phys. 1971, 54, 724; Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. 1972, 56, 2257; e Gordon, M.S. Chem. Phys. Lett. 1980, 76, 163 e ii) LANL2DZ no metal de transição e 6-311G\*\* em todos os outros átomos como descrito em McLean, A.D.; Chandler, G.S. J. Chem. Phys. 1980, 72, 5639; e Krishnan, R.; Binkley, J.S.; Seeger, R.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. 1980, 72, 650 e estes não mudaram qualitativamente os resultados. A inclusão de correções entálpicas e de energia livre a uma dada temperatura também não mudou os resultados significativamente.

[0070] Os cálculos envolveram localizar quatro pontos estacionários na superfície de energia potencial (veja o Diagrama 1). Otimizações standard e defaults dentro do programa Gaussian98 foram utilizadas as quais incluíram o otimizador de Berny em coordenadas internas redundantes como descrito em Peng, C.; Ayala, P.Y.; Schlegel, H.B. Frisch, M.J. J. Comp. Chem. 1996, 17, 49; e Peng, C.; Schlegel, H.B. Israel J. Chem. 1994, 33, 449. As quatro estruturas localizadas foram o estado de transição para etileno

inserindo na ligação M-arila ou M-hidrocarbila da espécie original (1), o estado de transição para etileno inserindo na cadeia polimérica da espécie original (2), o produto da inserção no grupo arila ou hidrocarbila (3), e o produto da inserção na cadeia polimérica (4). Os pontos estacionários definidos como estados de transição foram confirmados por uma e somente uma freqüência imaginária (correspondente à coordenada da reação) como determinada a partir de ponderação em massa dos autovalores a partir da diagonalização da derivada segunda ou matriz de Hessian. Os dois produtos, 3 e 4, não têm freqüências imaginárias mediante esta análise.

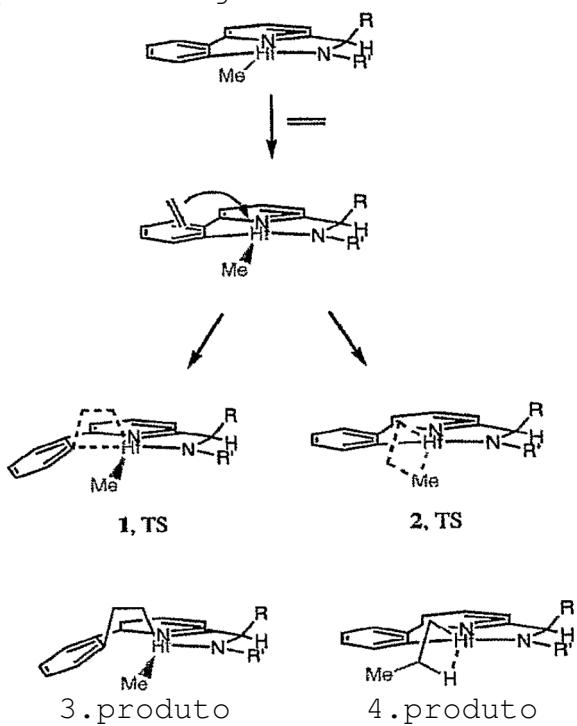


Diagrama 1. Trajetórias para produtos inseridos por arila ou hidrocarbila e inseridos por alquila

[0071] Em exemplos envolvendo etileno/octeno, mais que um potencial catalisador "inserido" pode ser formado. O Diagrama 2 representa os quatro possíveis catalisadores inseridos de octeno a partir de uma face. Cada um destes quatro

catalisadores únicos poderia criar polímero com diferentes propriedades tais como peso molecular e incorporação de comonômero.

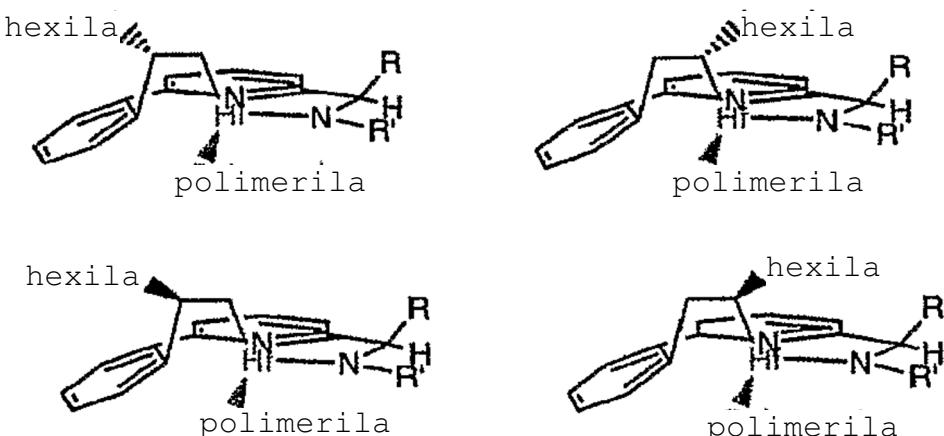


Diagrama 2. Quatro possíveis catalisadores inseridos por octeno

[0072] As inserções podem ocorrer nas faces de topo ou de fundo do catalisador e estes podem ser únicos dependendo da simetria global do catalisador inicial (Diagrama 3). Para o catalisador específico abaixo, as inserções nas faces de topo e de fundo levam a isômeros únicos. Assim, para polimerização de etileno/octeno, até dez catalisadores 'inseridos' únicos são possíveis. Os cálculos mencionados acima indicam que nem todos são favoráveis, mas certamente mais do que um é possível. Como descrito acima, os Depositantes determinaram que diferentes condições podem ser usadas para favorecer um ou alguns em relação a outros.

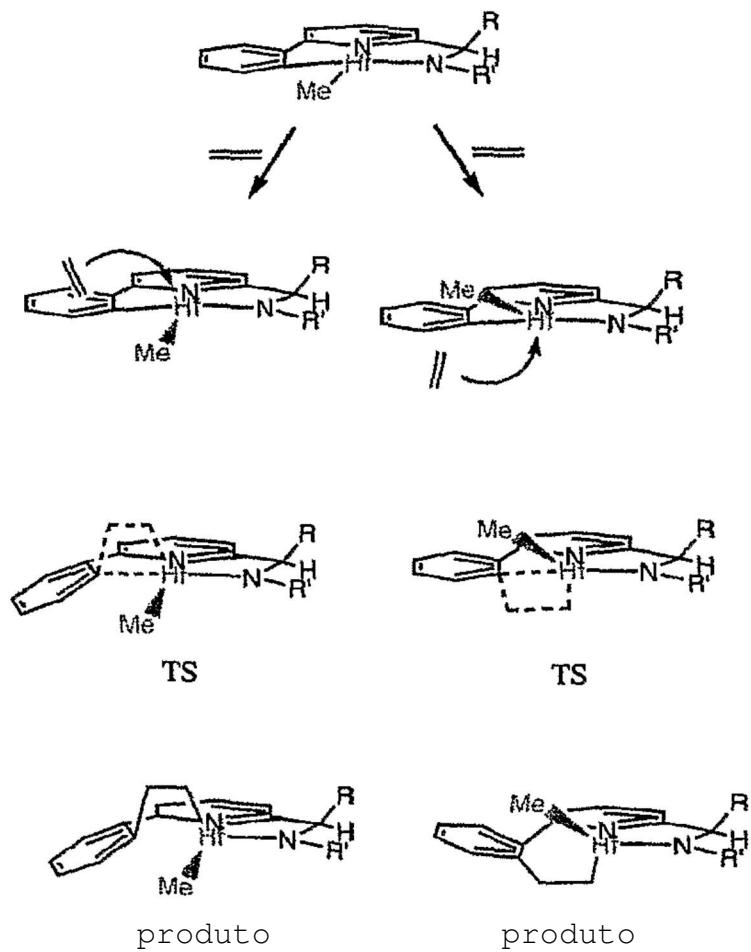


Diagrama 3. Etileno se inserindo nas faces de topo e de fundo do catalisador inicial. Se estes dois produtos forem diferentes depende da simetria do catalisador (grupos em R e R').

[0073] Baseado na atividade catalítica tal como a acima, barreiras importantes para a polimerização podem ser estimadas. Se a inserção no arila ou hidrocarbila for menor que 10 kcal/mol mais alta do que a inserção no alquila, esta reação deve ocorrer durante o ciclo de polimerização. Dos Diagramas 1 e 4, isto implica que TS1 fica não mais alta que 10 kcal/mol acima de TS2. É preferível que esta diferença seja menor que 5 kcal/mol e ainda mais preferível que a inserção no arila ou hidrocarbila seja menor que a inserção

no alquila. A inserção no alquila não é um processo reversível, mas para evitar a reversibilidade da inserção no arila ou hidrocarbila, o produto de inserção no arila ou hidrocarbila não pode ficar mais que 5 kcal/mol acima da inserção no alquila. Dos Diagramas 1 e 4, isto implica que o Produto 3 fica não mais alto que 5 kcal/mol acima do Produto 4. Entretanto, é preferível que esta diferença seja menor e ainda mais preferível que o produto da inserção de arila ou hidrocarbila seja menor que o produto da inserção de alquila. A figura 22 representa uma superfície de energia potencial dos dois processos.

[0074] Alguém experiente na técnica pode aplicar os princípios acima na seleção de condições de reação e catalisador para conseguir um peso molecular controlado desejado.

### REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) selecionar um único pré-catalisador compreendendo pelo menos uma ligação metal-arila ou metal-hidrocarbila, sendo que cada molécula de pré-catalisador é essencialmente igual a qualquer outra molécula de pré-catalisador;

(b) contatar uma concentração de etileno e uma  $\alpha$ -olefina, com referido pré-catalisador, a concentração compreendendo uma fração em mol de  $\alpha$ -olefina,  $f_2$ , definida como:

$$f_2 = \frac{[\alpha - \text{olefina}]}{\sum [\text{etileno} + \alpha - \text{olefina}]}$$

(c) ativar o pré-catalisador para produzir um cátion inserido por etileno e um cátion inserido com  $\alpha$ -olefina;

(d) formar, com os cátions, em condições de polimerização de reação contínua, uma composição de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina com uma distribuição de peso molecular bimodal e compreendendo um componente de elevado peso molecular e um componente de baixo peso molecular; e

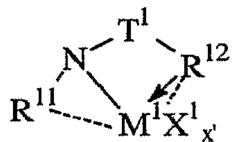
(e) controlar a quantidade de componente de alto peso molecular controlando o valor de  $f_2$ .

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente empregar um pré-catalisador compreendendo um ligante e terminar as condições de reação via uma têmpera de catalisador.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de um fragmento de ligante com uma olefina apenas poder ser detectado a partir do catalisador temperado.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as condições de reação compreenderem pelo menos um co-catalisador diferindo do pré-catalisador.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o pré-catalisador ser selecionado do grupo consistindo em compostos de heteroarilo substituídos com hidrocarbilamina correspondentes à fórmula:



onde:

R¹¹ é selecionado de alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila e inerte, derivados dos mesmos substituídos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado divalente do mesmo;

T¹ é um grupo divalente formador de ponte de 1 a 41 átomos outros que hidrogênio; e

R¹² ser um grupo heteroarila C<sub>5-20</sub> contendo funcionalidade de base de Lewis;

M¹ comprehende háfnio ou outro metal do Grupo 4;

X¹ é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

x' é um número de 0 a 5 indicando o número de tais grupos X¹; e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas respectivamente, ou uma mistura das mesmas, em contato com um co-catalisador.

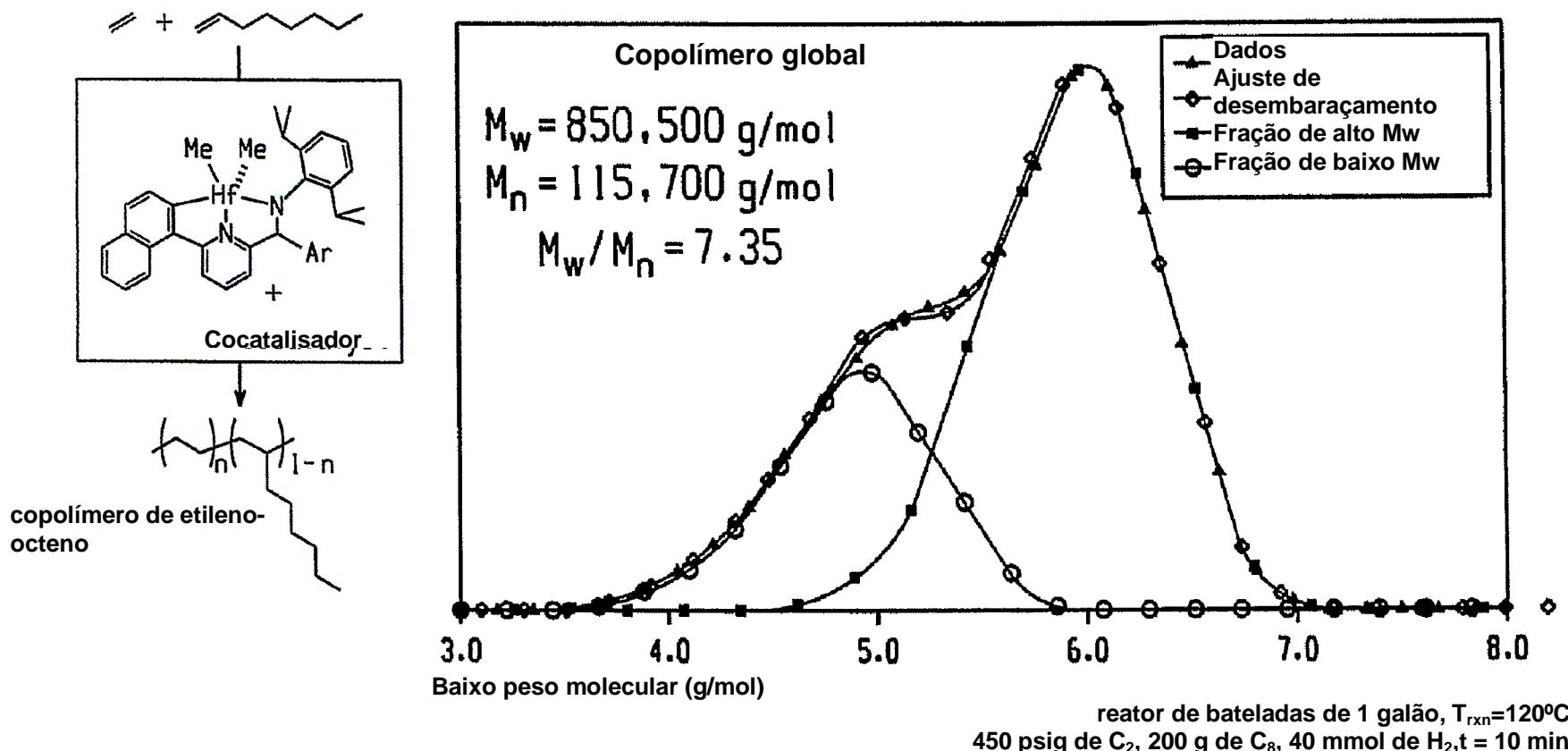
6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição de interpolímero de etileno/α-olefina ser produzida em um reator de polimerização única.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição de interpolímero de etileno/α-olefina ser produzida usando [N-(2,6-di(1-

metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil  
(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila.

### Comportamento multi-sítio observado em copolimerizações de etileno

Copolímeros de etileno-octeno a partir de precursores de catalisador único exibem distribuições de peso molecular bimodal amplas  
 • Indicativo de comportamento multi-sítio deste sistema catalisador

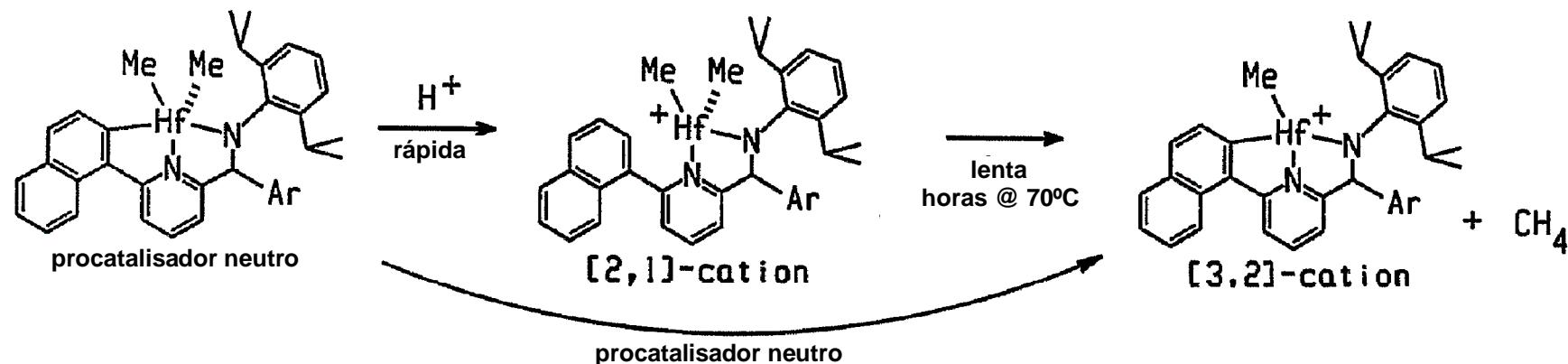


1/22

FIG.1

A química de ativação é complexa para compostos de naftila metalados

A ativação com cocatalisador prótico é complexa quando o substituinte metalado é naftila



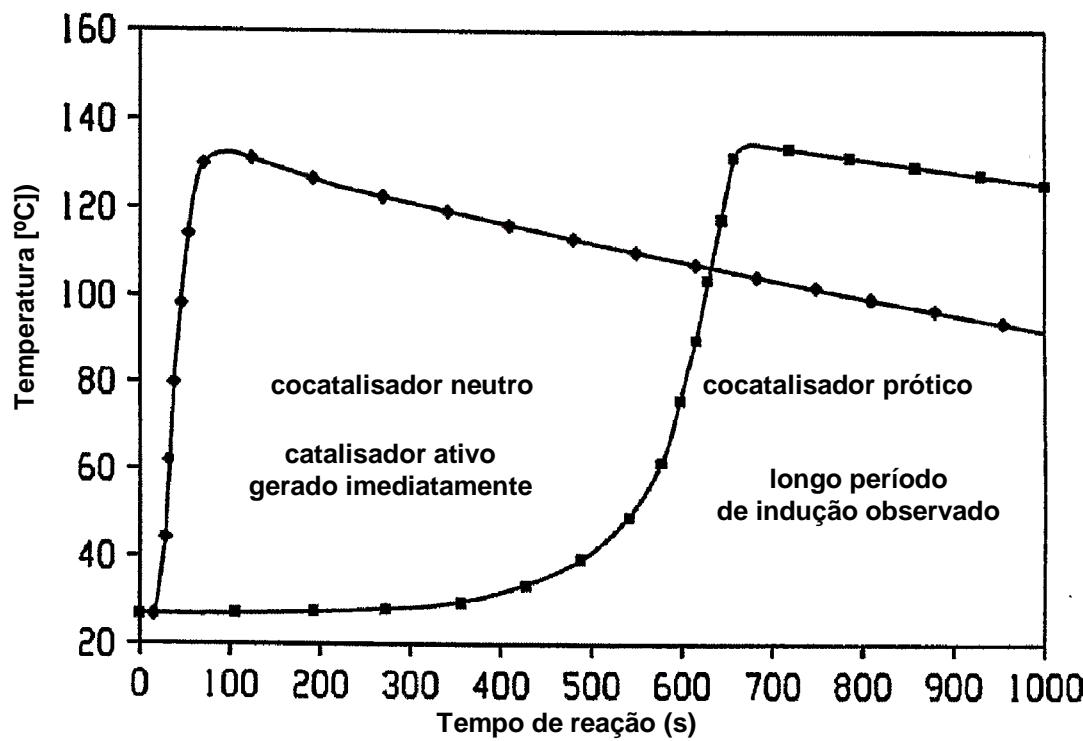
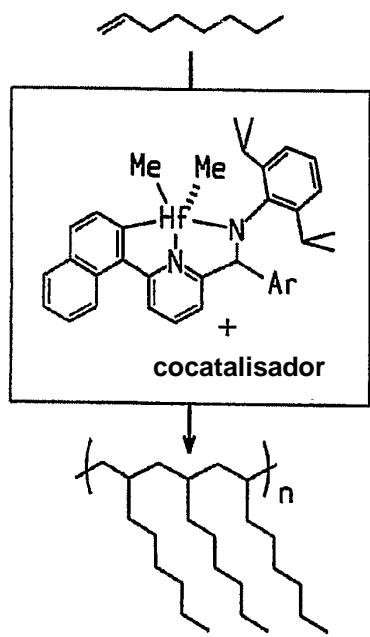
- A protonação inicial ocorre no arila, proporcionando um ligante monoaniônico bidentado referido como o cátion-[2,1] (não observado se o arila metalado for fenila)
- O produto cinético cátion-[2,1] lentamente se converte para o cátion-[3,2] dianiônico tridentado pela liberação de metano
- O cátion-[3,2] pode ser acessado diretamente com um cocatalisador neutro

Tanto o cátion-[2,1] quanto o [3,2] poderiam ser catalisadores ativos  
 • Pode ser responsável pelo comportamento multi-sítio observado destes catalisadores

**FIG.2**

Em homopolimerização de octeno o cátion-[2,1] parece ser inativo

Período de indução observado quando ativado com cocatalisador prótico  
 • Nenhum período de indução com um cocatalisador neutro

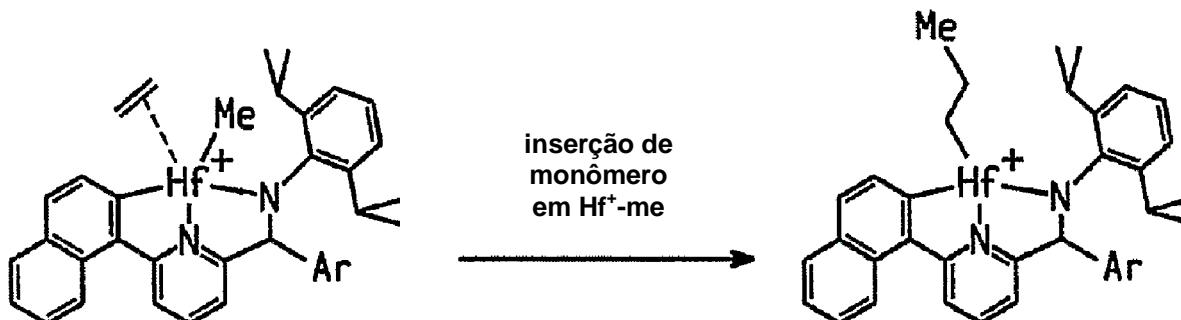


Este comportamento indica que o cátion-[2,1] está inativo

**FIG.3**

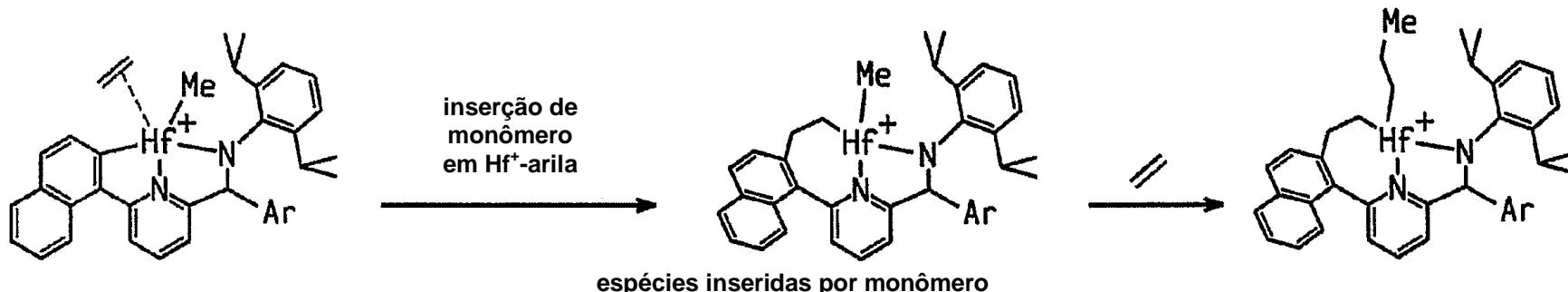
Um novo mecanismo é proposto para levar em conta comportamento multi-sítio

O mecanismo de polimerização convencional envolve inserções dentro da ligação Hf-alquila



Novo mecanismo proposto com inserção inicial na ligação Hf-arila

- Primeiro inserção no arila para gerar novas espécies
- Inserções subseqüentes e aumento de cadeia em alquila de modo convencional

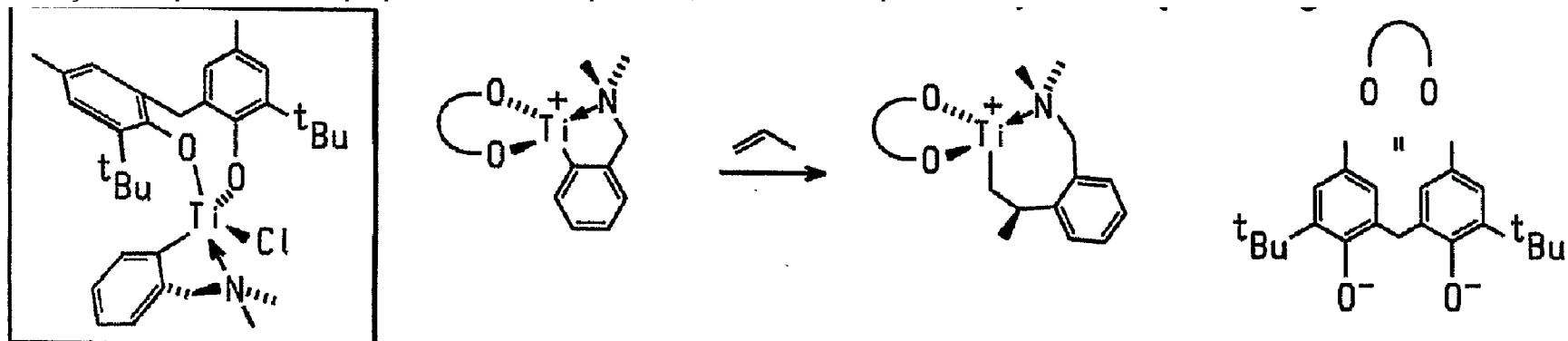


**FIG.4**

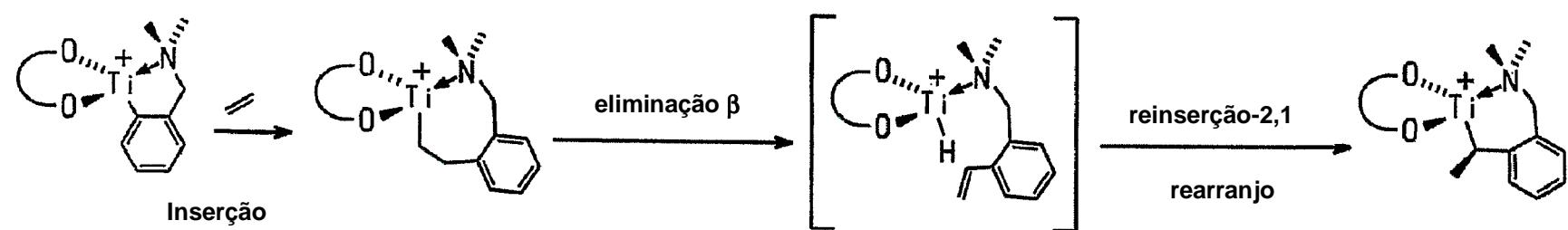
Química similar de inserção de arila observada em complexo de Ti-bisfenoxeto

Hessen e outros observaram inserções de monômero único em ligações titânio-arila (J. Organomet. Chem. 1999, 591, 88-95)

- Inserção estequiométrica de propileno observada por RMN, estudos de têmpora



- Inserção estequiométrica de etileno é seguida por um arranjo mais lento



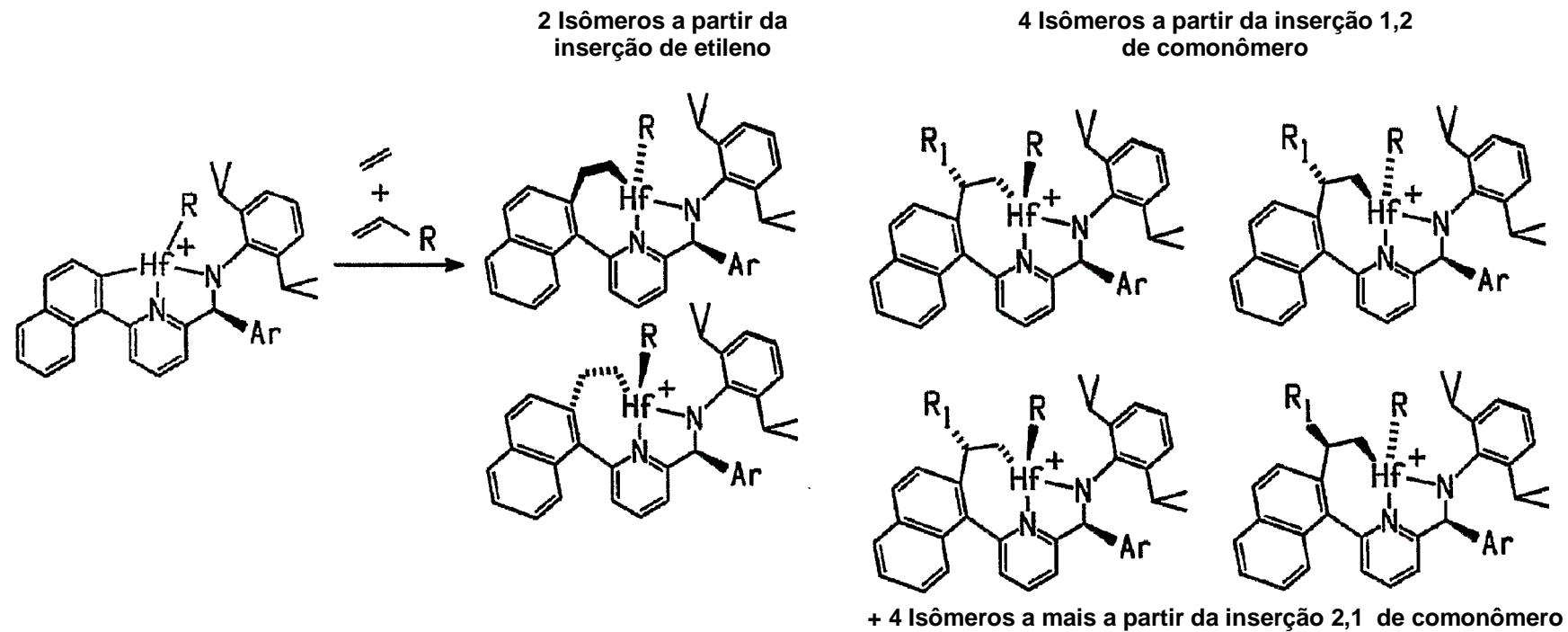
- Em ambos casos, somente uma inserção de monômero único foi observada

**FIG.5**

A inserção pode proporcionar vários sítios ativos em copolimerização

Muitos sítios ativos possíveis na copolimerização de etileno/ $\alpha$ -olefina

- Esterioquímica de ligante, seletividade facial, estereoseletividade com  $\alpha$ -olefinas

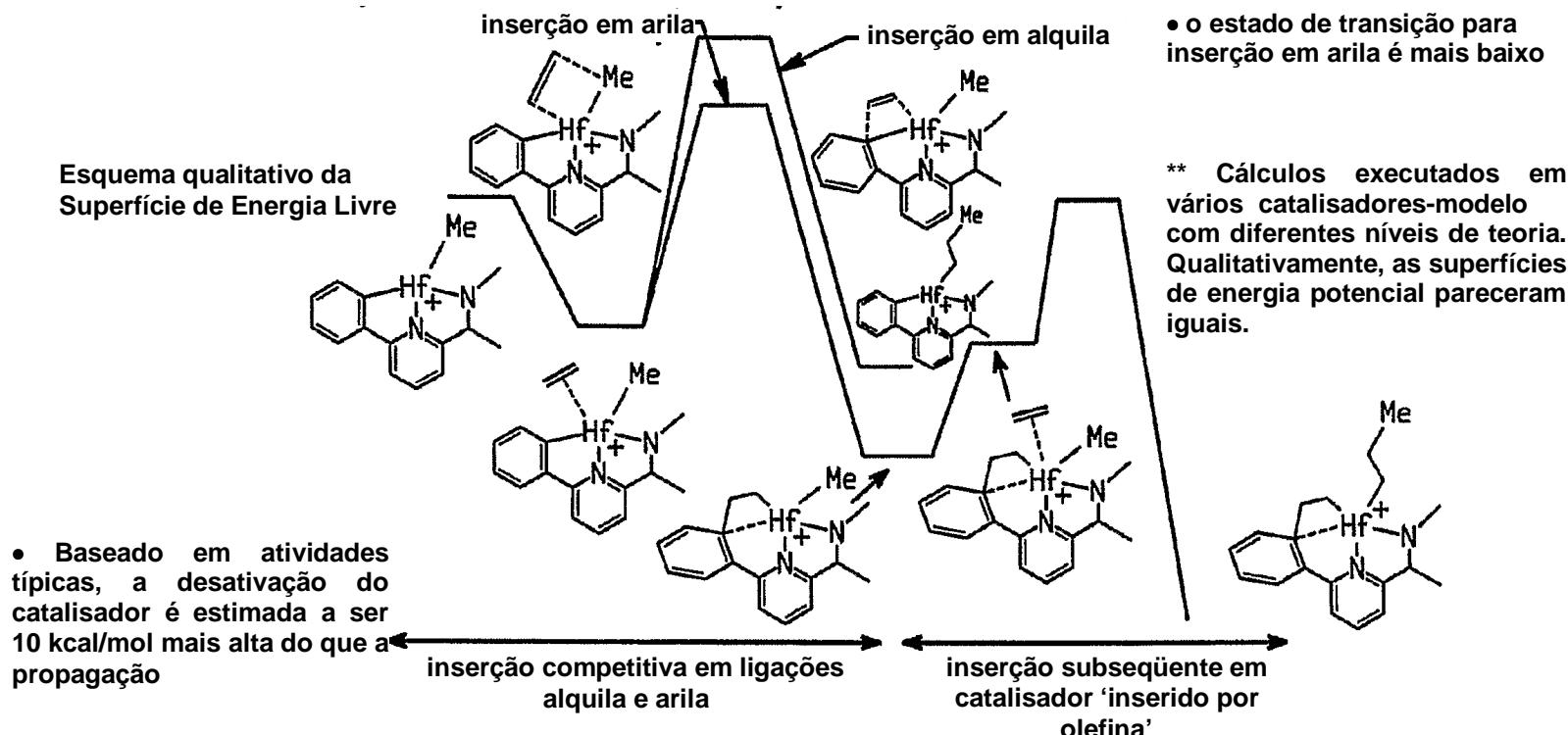


**FIG.6**

## Cálculos DFT revelam a facilidade de inserção na ligação Hf-arila

Energia de estado de transição mais baixa para inserção na ligação M-arila

- A primeira inserção provavelmente ocorre na ligação M-arila



7/22

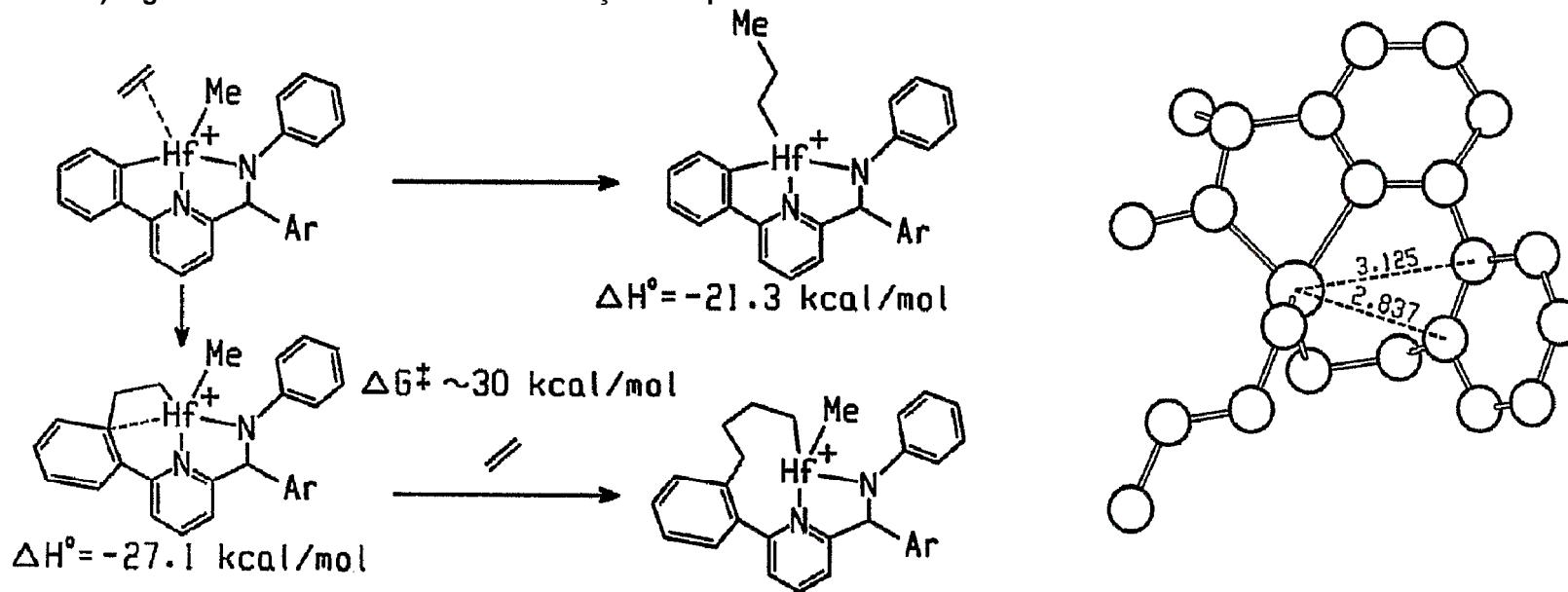
Barreira para a inserção de arila muito mais baixa do que aquela para a desativação  
 • Indica que a inserção de arila deve ocorrer e a nova espécie não pode estar inativa

**FIG.7**

Produto da inserção de monômero estabilizada por torção de unidade arila

Investigadas a possibilidade de múltiplas inserções na ligação Hf-arila

- O produto da inserção de arila é mais estável por ~6 kcal/mol devido a dois fatores
  - 1) Interação estabilizante entre Hf e o arila no produto
  - 2) Algum alívio de tensão no anel e interações eclipsadas H-H na estrutura inicial

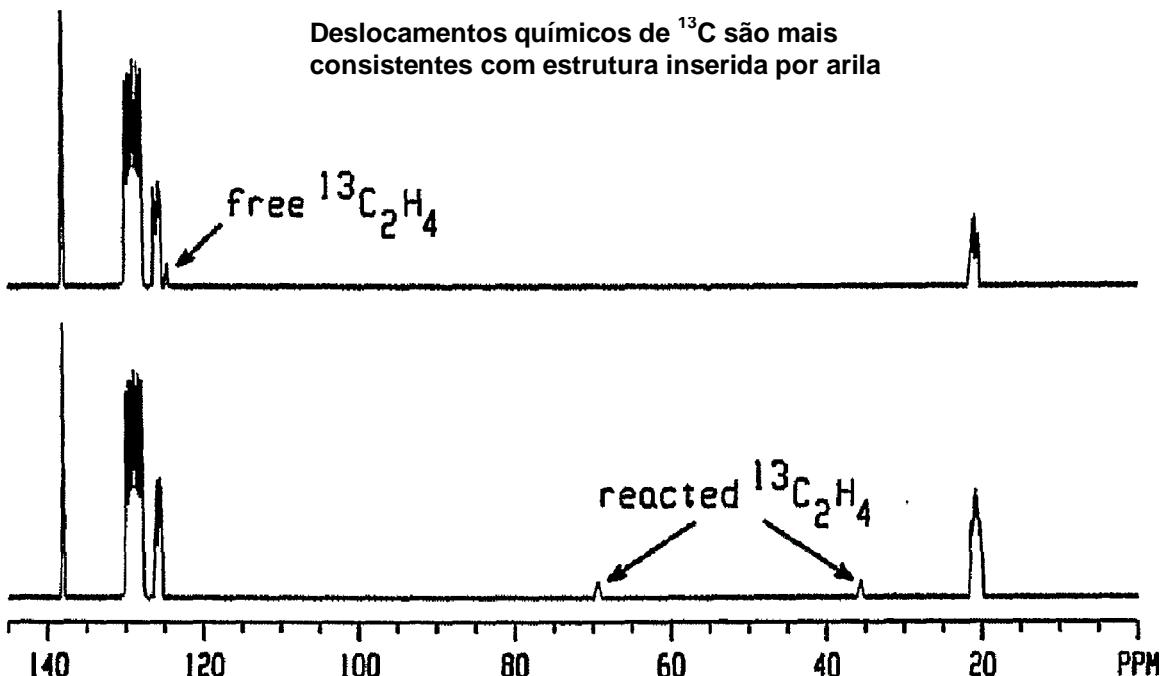
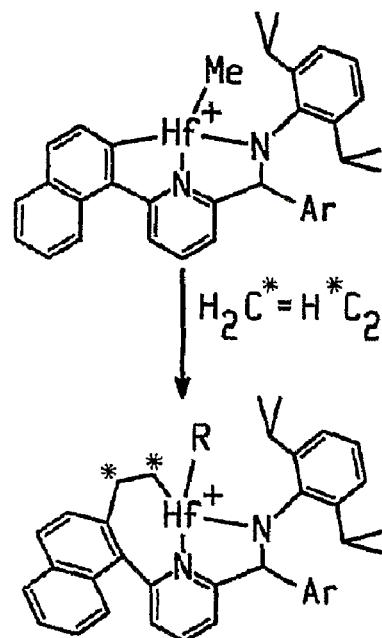


- Múltiplas inserções na nova ligação metal-alquila não são energeticamente favorecidas  
A inserção de monômero único na metal-arila é favorecida

**FIG.8**

Espécies inseridas por etileno observadas em solução a baixa T

Espécies inseridas por etileno observadas em RMN de  $^{13}\text{C}$  de baixa temperatura  
 • Catalisador ativado tratado com 1,2 equiv. de etileno rotulado com  $^{13}\text{C}$  a baixa T



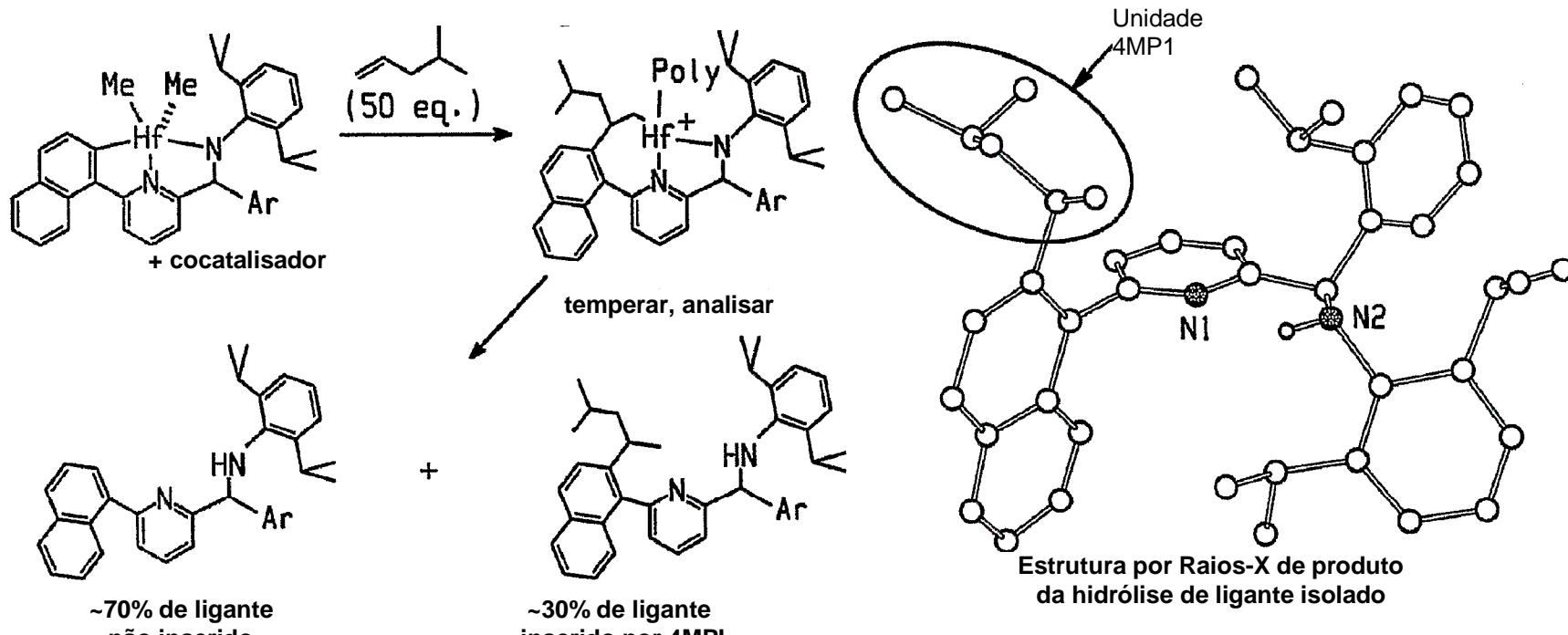
• Ligante inserido por etileno rotulado por  $^{13}\text{C}$  também isolado e caracterizado por GC-MS e RMN seguindo a têmpora de catalisador ativado

**FIG.9**

Ligante inserido isolado seguindo a polimerização de 4MPI

Produto da inserção de 4-metil-1-penteno em Hf-arila isolado

- produtos isolados de ligante hidrolizado, temperado de polimerização de 4MPI
- produtos isolados de ligante hidrolizado, temperado de polimerização de 4MPI



**FIG.10**

### Temperando cadeias “vivas” para identificar espécies de catalisadores ativos

Usar baixas taxas de terminação para a identificação correta das espécies ativas

- Pode ser possível identificar catalisador verdadeiro temperando cadeia polimérica “viva”

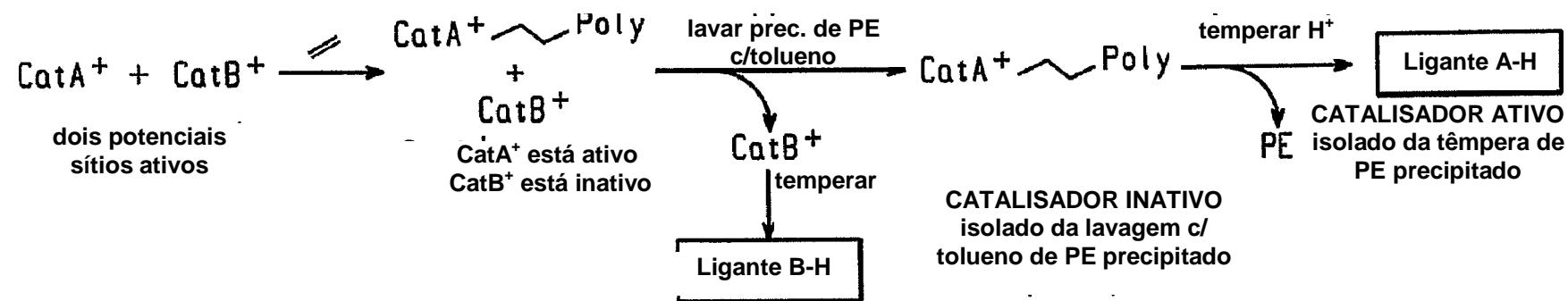
1) Ativar o catalisador e adicionar monômero de etileno

- Ativar espécie produz polímero, inativar espécie é assistir inocentemente

2) CatA<sup>+</sup>-PE “vivo” cristalino se precipita

3) Lavar o CatA<sup>+</sup>-PE precipitado com tolueno para remover CatB<sup>+</sup>, temperar para isolar resíduo do Ligante B-H da espécie INATIVA

4) Temperar polímero e isolar resíduo de Ligante A-H de espécie ATIVA



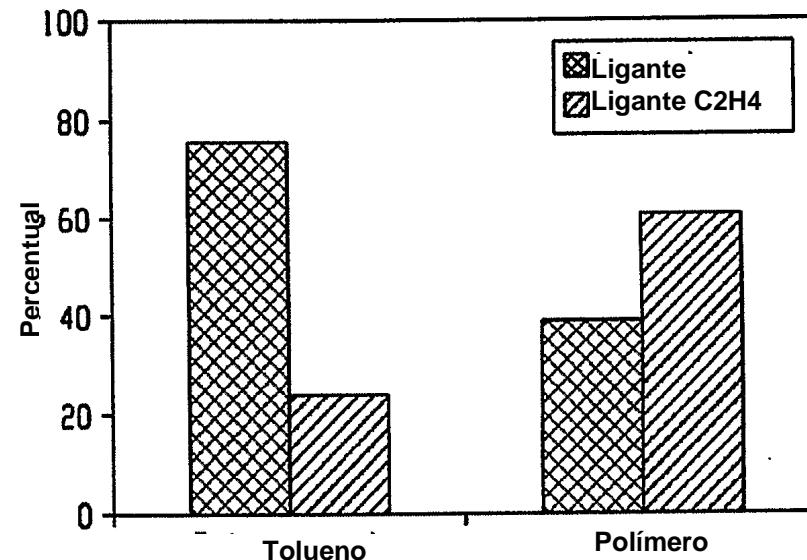
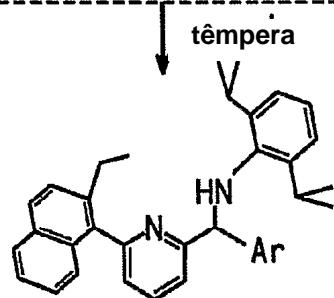
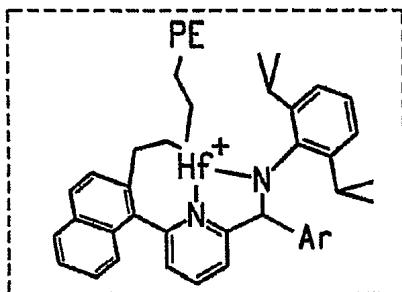
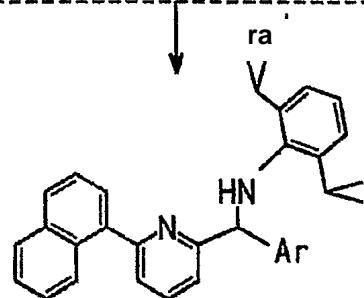
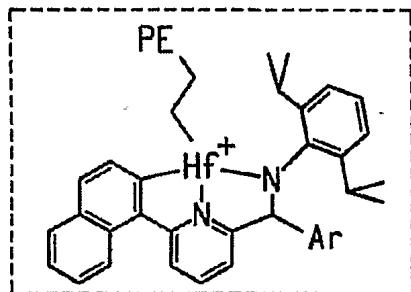
Esta solução pode revelar a natureza da verdadeira espécie ativa

**FIG.11**

Estudo de têmpera de precipitação  
Dicas que a espécie inserida está ativa

**Mais monômero inseriu ligante na têmpera de polímero “vivo”**

- 75% de espécie ligante em lavagem de tolueno de PE estão *não inseridos*
- 60% de espécie ligante da têmpera de polímero precipitado estão *inseridos!*



Consistente com a espécie inserida de monômero como o catalisador ativo

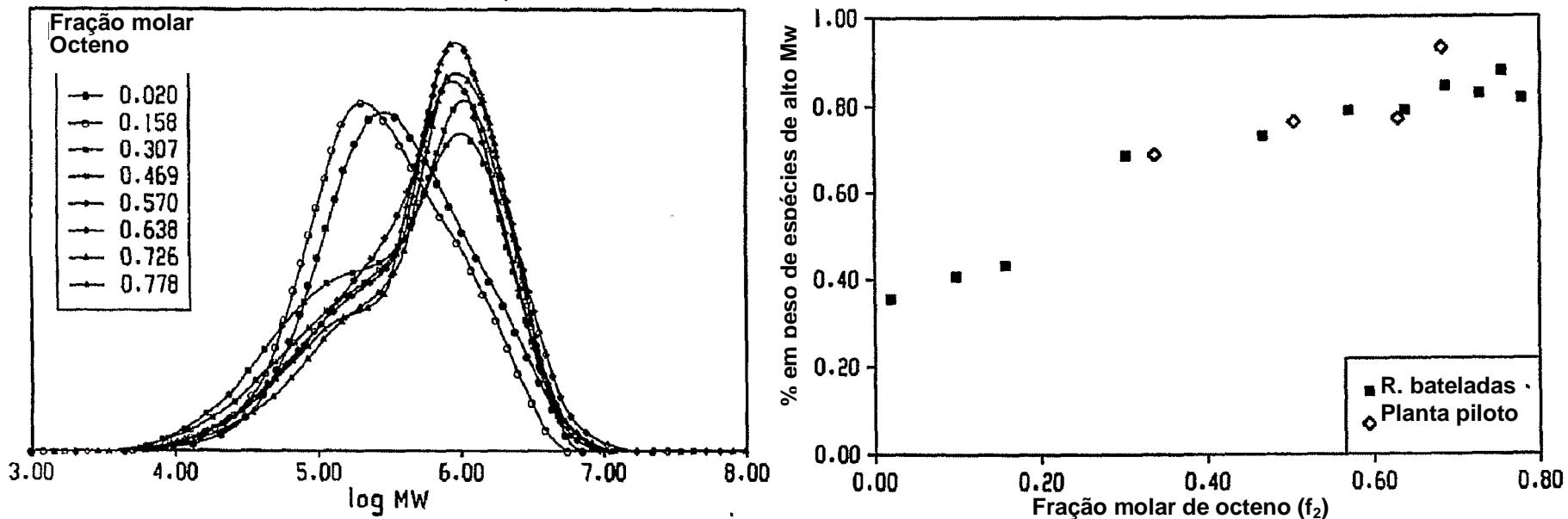
**FIG.12**

12/22

**Copolímeros de etileno/octeno  
Bimodalidade dependente de  $f_2$**

A composição muda com o comonômero da fração molar do reator ( $f_2$ )

- Forte correlação entre  $f_2$  e bimodalidade do polímero
- Possivelmente observar a mistura de copolímeros de baixo e alto Mw a partir de espécies inseridas por etileno e octeno



A correlação da distribuição de sítio ativo aparente para a composição do reator é indicativa do mecanismo de inserção de arila

**FIG.13**

## Sumário e conclusões da química de piridilamida

Catalisadores de piridilamida NÃO SÃO sítio único em copolimerizações

- Copolímeros de etileno/octeno têm distribuições de peso molecular bimodais
- A química de ativação é complicada com cocatalisadores próticos, mas não explica o comportamento multi-sítio observado

Novos sítios ativos propostos a partir de Inserção Única em ligação de Hf-arila

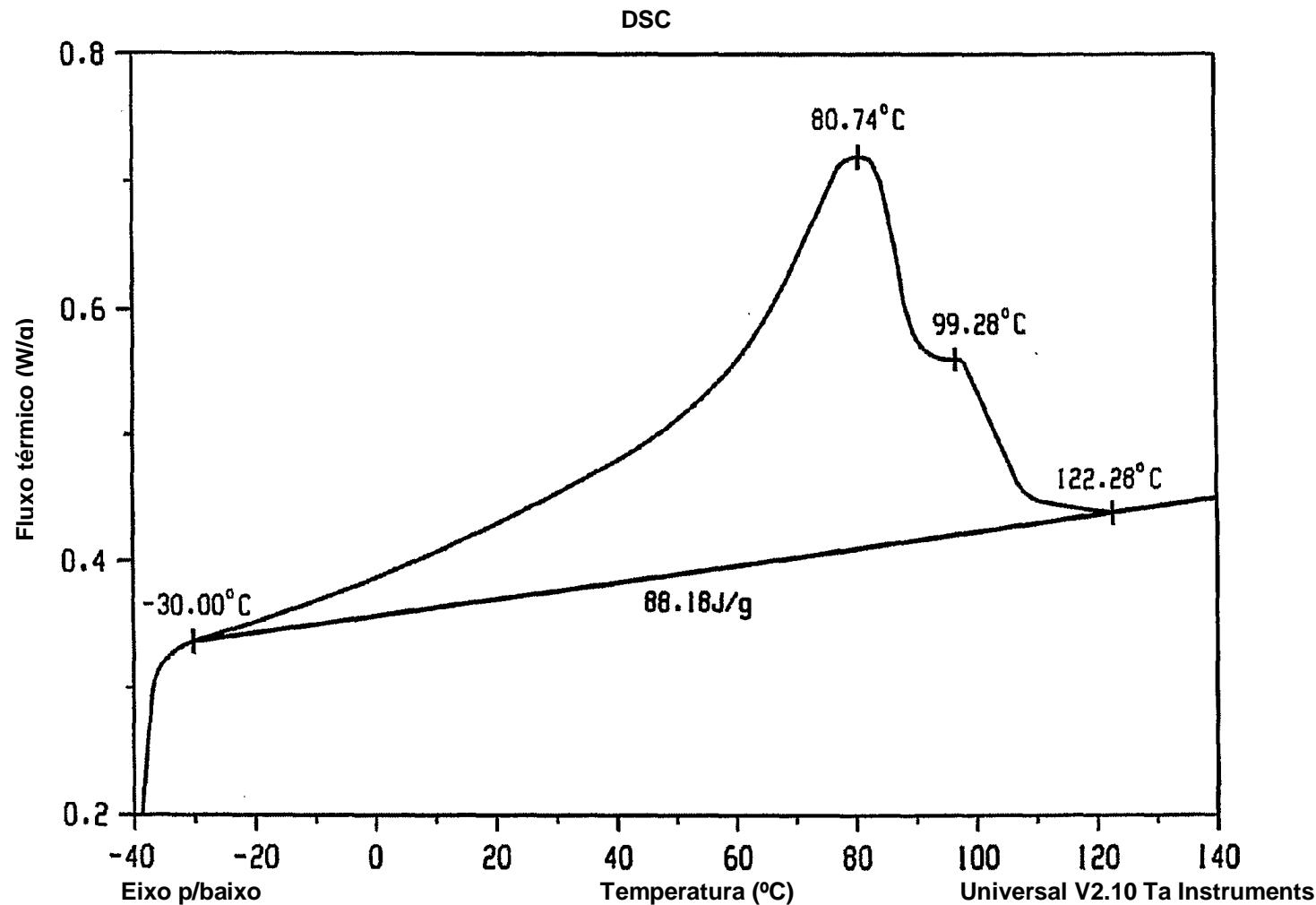
- O mecanismo é suportado por cálculos de DFT
- Até 10 sítios ativos possíveis em copolimerização de etileno/α-olefina

A evidência sugere que as espécies inseridas por arila são Catalisadores Ativos

- Inserção de etileno-<sup>13</sup>C observada via RMN de baixa temperatura
- Ligante com 4MPI apenso isolado e caracterizado por Raios-X
- A têmpera de PE “vivo” mostra mais espécies inseridas por monômero no polímero
- A bimodalidade do polímero fortemente correlacionada com a composição de monômero do reator

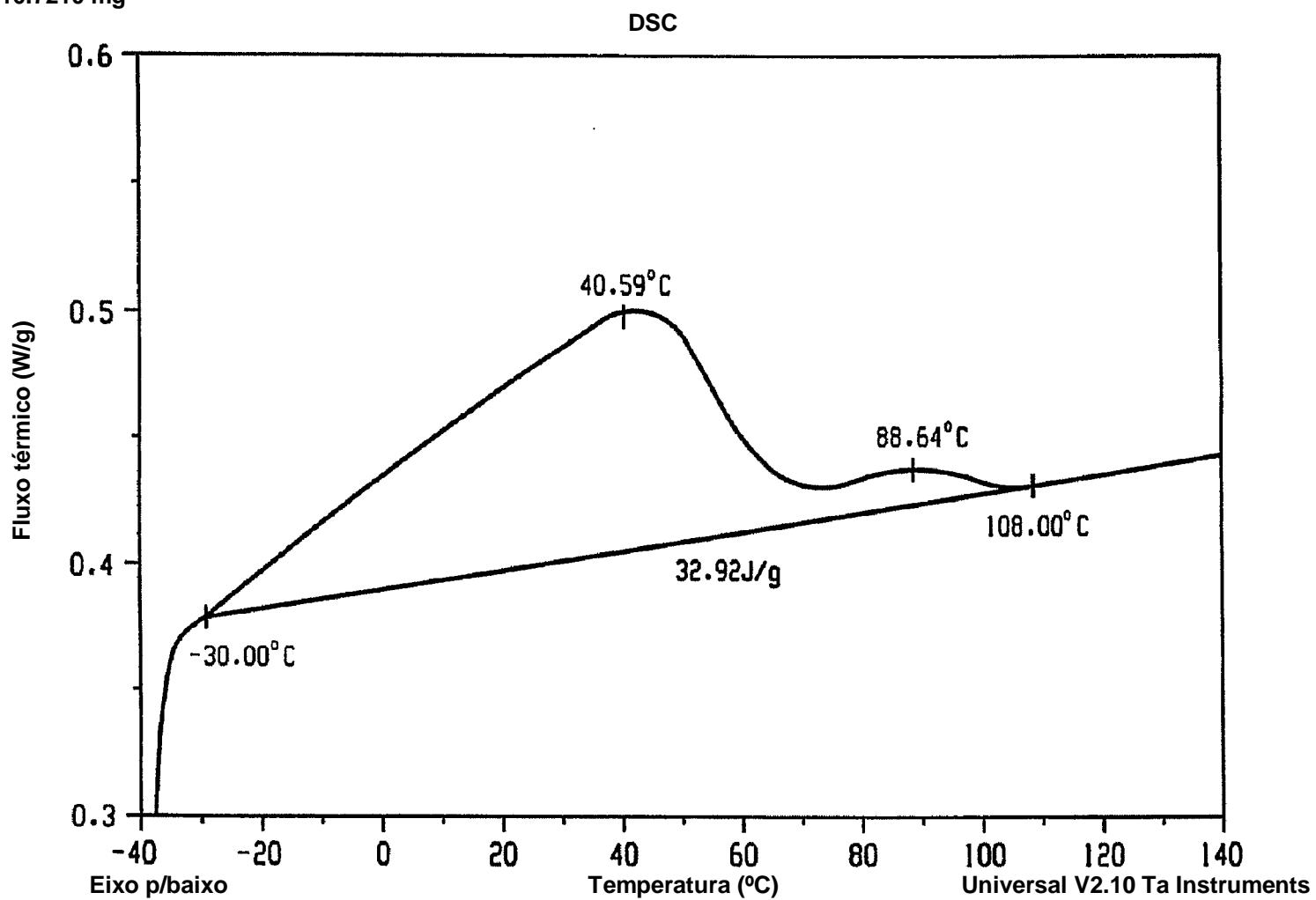
## FIG.14

Traçado de DSC do Exemplo 4  
Tamanho: 11.1840 mg



**FIG.15**

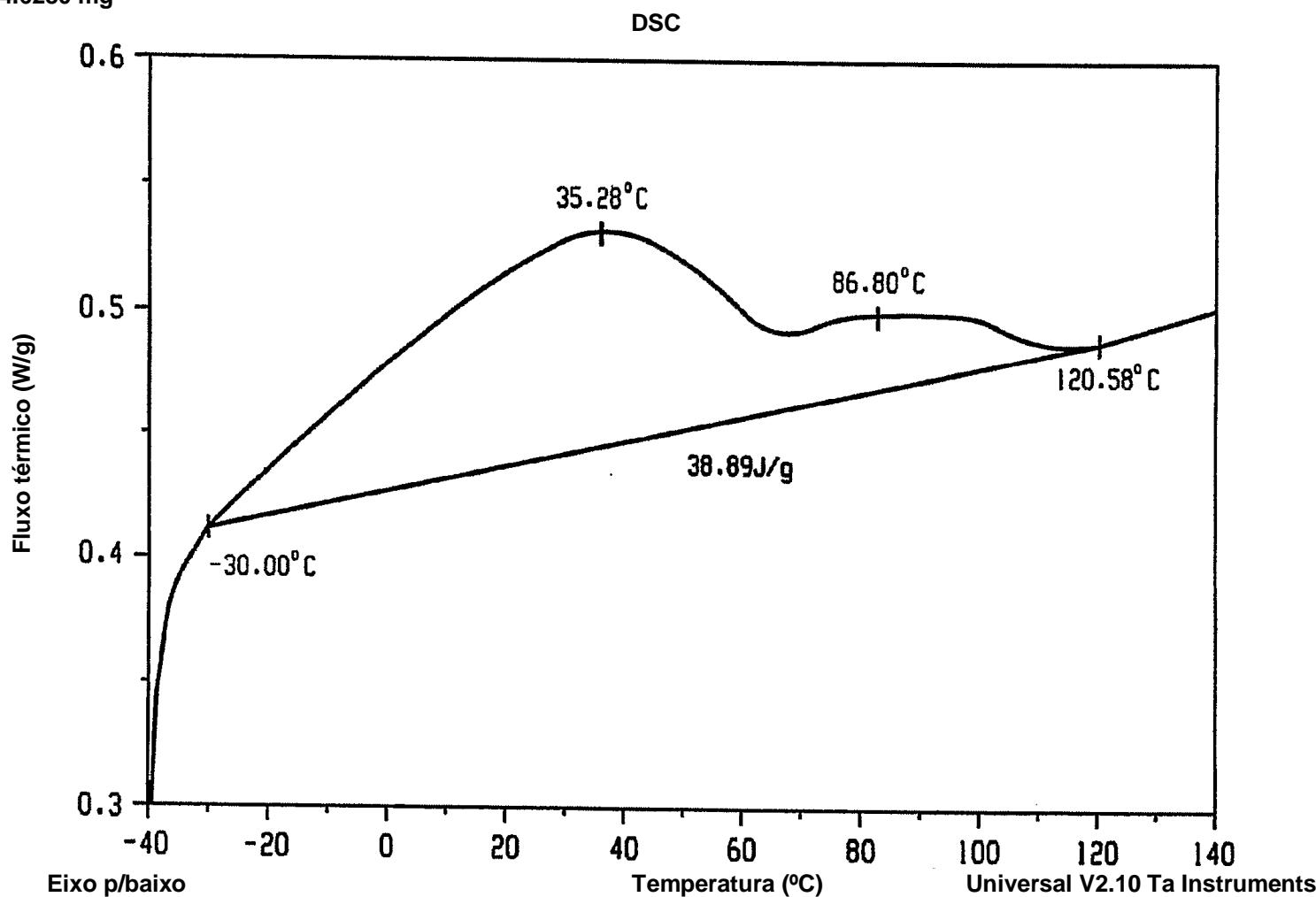
Traçado de DSC do Exemplo 6  
Tamanho: 10.7210 mg



16/22

**FIG.16**

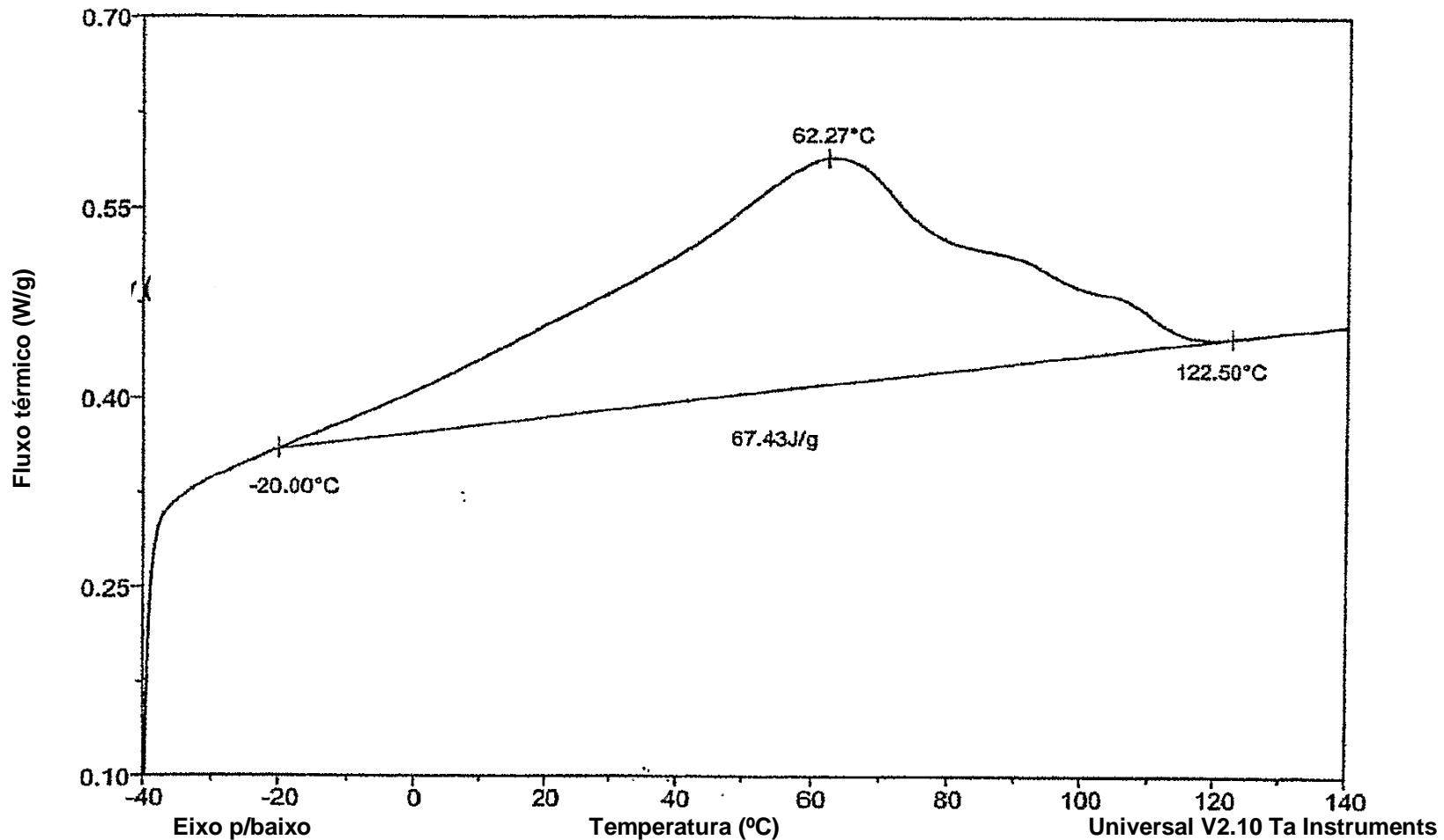
Traçado de DSC do Exemplo 12  
Tamanho: 4.6280 mg



**FIG.17**

Traçado de DSC do Exemplo 14  
Tamanho: 4.7490 mg

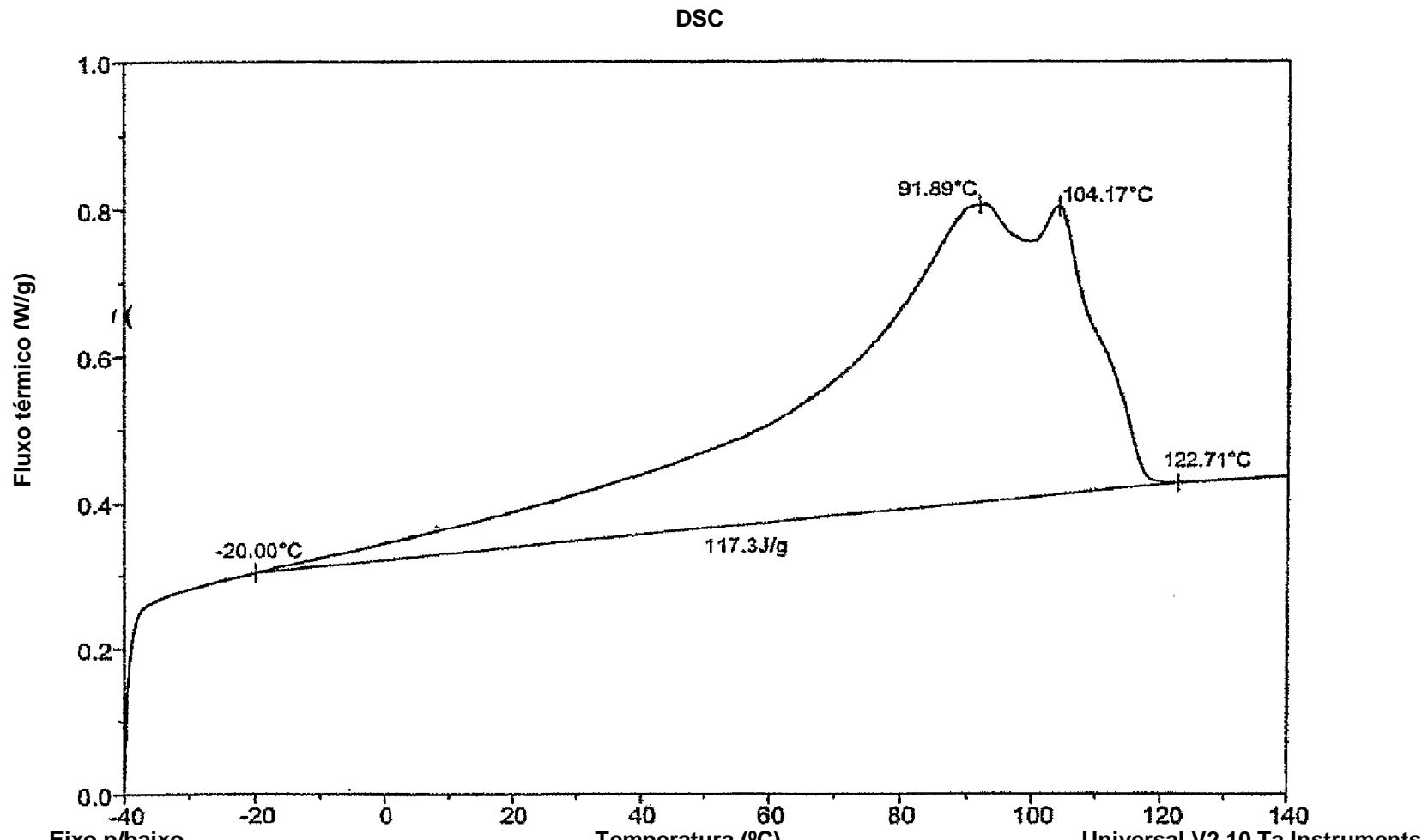
DSC



18/22

**FIG.18**

Traçado de DSC do Exemplo 15  
Tamanho: 7.6800 mg



**FIG.19**

19/22

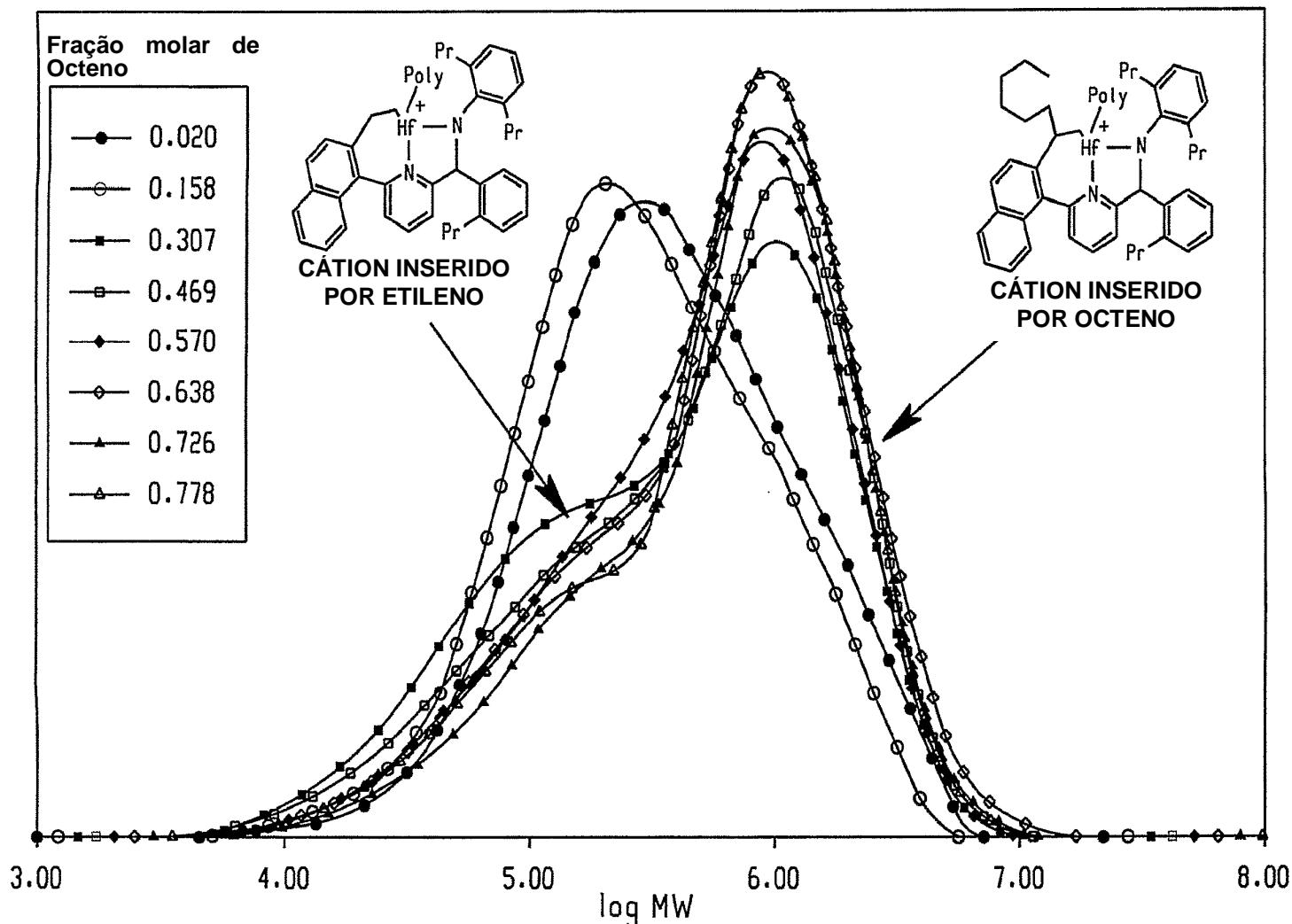
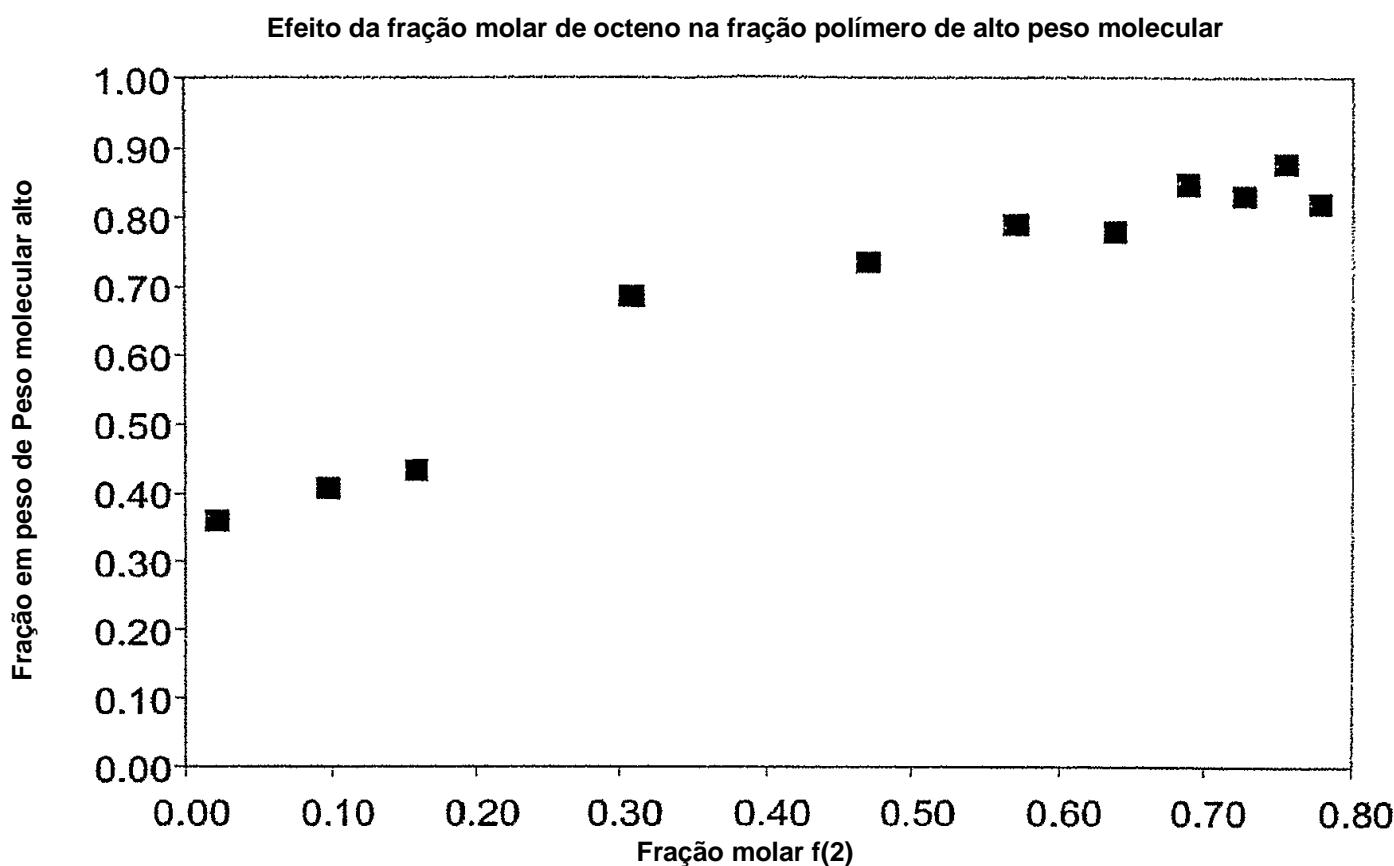
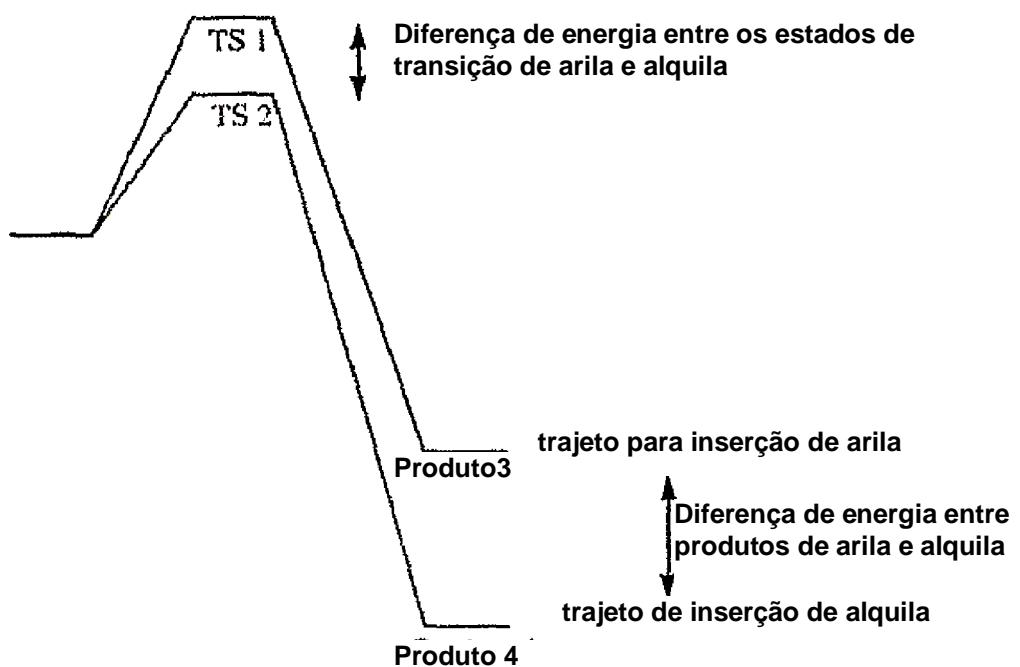


FIG.20



**FIG.21**

**22/22**



**FIG.22**