



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112019019076-7 A2



(22) Data do Depósito: 15/03/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 30/06/2020

(54) Título: SISTEMA CATALISADOR DE FORMAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE MÚLTIPLOS BLOCOS

(51) Int. Cl.: C08F 4/64; C08F 210/16.

(30) Prioridade Unionista: 15/03/2017 US US 62/471,518.

(71) Depositante(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

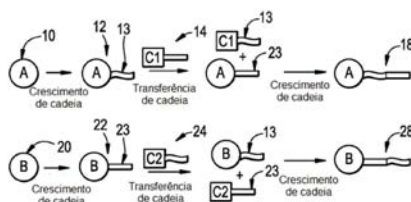
(72) Inventor(es): DAVID D. DEVORE; DANIEL J. ARRIOLA; ARKADY L. KRASOVSKIY; EDMUND M. CARNAHAN; CURT N. THERIAULT; GORDON R. ROOF; TIMOTHY T. WENZEL; JERZY KLOSIN; RUTH FIGUEROA.

(86) Pedido PCT: PCT US2018022554 de 15/03/2018

(87) Publicação PCT: WO 2018/170208 de 20/09/2018

(85) Data da Fase Nacional: 13/09/2019

(57) Resumo: A presente divulgação refere-se a um sistema catalisador para uso na formação de um copolímero de múltiplos blocos, sendo que o referido copolímero contém nele dois ou mais segmentos ou blocos diferentes em propriedades químicas ou físicas, um processo de polimerização que usa o mesmo e os polímeros resultantes, em que a composição compreende o produto de mistura ou reação resultante da combinação: (A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefina, (B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina com capacidade de preparar polímeros que diferem em propriedades químicas ou físicas do polímero preparado pelo procatalisador (A) sob condições equivalentes de polimerização e (C) um agente de transferência de cadeia.



“SISTEMA CATALISADOR DE FORMAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE MÚLTIPLOS BLOCOS”

CAMPO

[0001] As modalidades se referem a catalisadores de polimerização de olefinas, sua fabricação e à produção de poliolefinas com o uso de composições de catalisador específicas, incluindo o uso de agentes de transferência de cadeia no processo de polimerização de olefina.

INTRODUÇÃO

[0002] As propriedades e aplicações das poliolefinas dependem em graus variados das características específicas dos catalisadores usados na sua preparação. Composições específicas de catalisador, condições de ativação, características estéricas e eletrônicas e semelhantes, podem acarretar a consideração as características do produto polimérico resultante. De fato, uma infinidade de recursos de polímero, como incorporação de comonômero, peso molecular, polidispersidade e ramificação de cadeia longa e as propriedades físicas relacionadas, como densidade, módulo, propriedades de fusão, características de tração e propriedades ópticas, podem ser todas afetadas pelo desenho do catalisador.

[0003] Nos últimos anos, o uso de procatalisadores moleculares bem definidos geralmente permitiu maior controle sobre as propriedades do polímero, incluindo arquitetura de ramificação, estereoquímica e construção de copolímeros em bloco. Este último aspecto do projeto do polímero, no qual os blocos “duros” (semicristalino ou com alta temperatura de transição vítrea) e blocos “moles” (baixa cristalinidade ou amorfo com baixa temperatura de transição vítrea) são montados em uma cadeia de polímeros, tem sido especialmente desafiador. Tais composições têm capacidade de transferência de cadeia reversível que pode trocar uma cadeia de polímero em crescimento entre diferentes locais catalíticos, de tal modo que porções de uma

única molécula de polímero são sintetizadas por pelo menos dois catalisadores diferentes. Dessa maneira, os copolímeros em bloco podem ser preparados a partir de um ambiente de monômero comum com o uso de uma mistura de catalisadores de diferentes seletividades, tais como diferentes estereosseletividades ou seletivas de monômeros. Sob as condições certas, a transferência eficiente de cadeia pode produzir um copolímero de blocos múltiplos que apresenta uma distribuição aleatória de blocos duros e moles de comprimento aleatório.

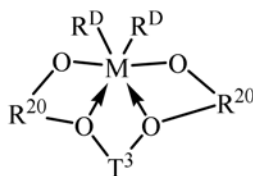
[0004] Mesmo com o advento da CSA e combinações de catalisadores duplos nos processos de preparação de copolímeros de blocos múltiplos, podem ser feitas outras melhorias nos ditos processos. Uma melhoria nos ditos processos seria elevar as temperaturas do reator, o que aumentaria a taxa de produção e diminuiria o consumo de energia, enquanto ainda produzia a arquitetura desejável de copolímero em bloco de olefina com eficiência de catalisador e controle de processo comercialmente aceitáveis. Essa melhoria não foi demonstrada no estado da técnica.

SUMÁRIO

[0005] Em determinadas modalidades, a presente revelação se refere a uma composição que compreende um produto de mistura por adição ou reação que resulta da combinação:

- (A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,
- (B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e
- (C) um agente de transferência de cadeia,

[0006] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I):



(I), em que:

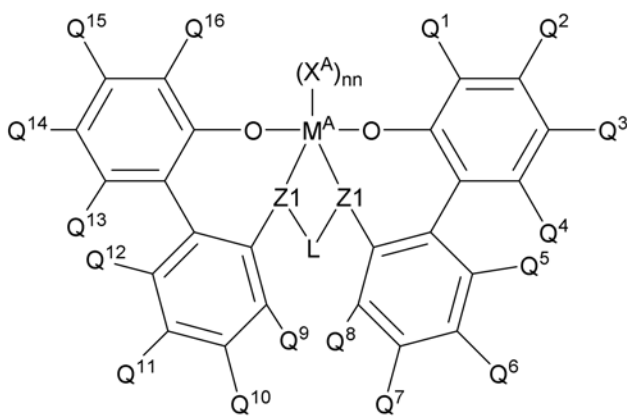
[0007] M é zircônio ou háfnio;

[0008] R^{20} independentemente, em cada ocorrência, é um grupo aromático divalente ou grupo aromático inertemente substituído que contém de 5 a 20 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0009] T^3 é um grupo hidrocarboneto divalente ou silano que tem de 3 a 20 átomos sem contar hidrogênio ou um derivado inertemente substituído do mesmo;

[0010] R^D , independentemente em cada ocorrência, é um grupo ligante monovalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio, ou dois grupos R^D juntos são um grupo ligante divalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio; e

[0011] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II):



(II), em que:

[0012] M^A é titânio, zircônio ou háfnio, sendo que cada um está independentemente em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; e

[0013] nn é um número inteiro de 0 a 3, e em que quando nn é 0, X^A está ausente; e

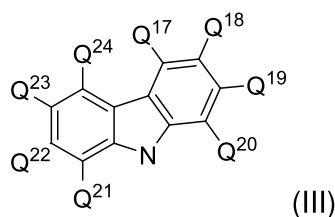
[0014] Cada X^A , independentemente, é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; ou dois X^A s são unidos para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; e

[0015] X^A e nn são escolhidos de modo que o complexo ligante-metal de fórmula (II) seja neutro no geral; e

[0016] Cada Z1 é independentemente, O, S, N(C₁-C₄₀)hidrocarbila ou P(C₁-C₄₀) hidrocarbila; e

[0017] L é (C₃-C₄₀)hidrocarbilenos ou (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos, em que o (C₃-C₄₀)hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de 3 átomos de carbono e 10 átomos de carbono que liga os átomos de Z1 na Fórmula (II) (ao qual L é ligado) e o (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos de carbono que liga os átomos de Z1 na Fórmula (II), em que cada um de 3 a 10 átomos da estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos de carbono do (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos é independentemente um átomo carbono ou heteroátomo, em que cada heteroátomo é independentemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^{C1})₂, Ge(R^{C1})₂, P(R^P), ou N(R^N), em que cada R^{C1} é independentemente (C₁-C₃₀)hidrocarbila, cada R^P é (C₁-C₃₀)hidrocarbila; e cada R^N é (C₁-C₃₀)hidrocarbila ou está ausente; e

[0018] Q¹, Q¹⁶ ou os dois compreendem a Fórmula (III) e, de preferência, Q¹ e Q¹⁶ são iguais; e



[0019] Q¹⁻²⁴ são selecionados a partir do grupo que consiste em uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila, (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila, Si(R^{C1})₃,

$\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$, átomo de halogênio, átomo de hidrogênio e uma combinação dos mesmos;

[0020] Quando Q^{22} é H, então, Q^{19} é uma $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hidrocarbila; $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hetero-hidrocarbila; $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$ ou átomo de halogênio; e/ou

[0021] Quando Q^{19} é H, então, Q^{22} é uma $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hidrocarbila; $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hetero-hidrocarbila; $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$ ou átomo de halogênio; e/ou

[0022] De preferência, tanto Q^{22} quanto Q^{19} são uma $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hidrocarbila; $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hetero-hidrocarbila; $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$ ou átomo de halogênio; e/ou

[0023] Quando Q^8 é H, então, Q^9 é uma $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hidrocarbila; $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hetero-hidrocarbila; $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$ ou átomo de halogênio; e/ou

[0024] Quando Q^9 é H, então, Q^8 é uma $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hidrocarbila; $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hetero-hidrocarbila; $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$ ou átomo de halogênio; e/ou

[0025] De preferência, tanto Q^8 quanto Q^9 são uma $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hidrocarbila; $(\text{C}_1\text{-C}_{40})$ hetero-hidrocarbila; $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$,

$N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$ ou átomo de halogênio; e/ou

[0026] De modo opcional, dois ou mais grupos Q (por exemplo, de Q^{9-15} , Q^{9-13} , Q^{9-12} , Q^{2-8} , Q^{4-8} , Q^{5-8}) podem ser combinados juntos em estruturas em anel, sendo que tais estruturas em anel têm de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio;

[0027] Cada um dentre os grupos arila, heteroarila, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, hidrocarbilenos e hetero-hidrocarbilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^S ;

[0028] Cada R^S é independentemente um átomo de halogênio, uma substituição de polifluoro, substituição de perfluoro, (C_1-C_{18}) alquila não substituída, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , R_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$, ou $R_2NC(O)-$ ou dois dentre R^S são obtidos juntos para formar um (C_1-C_{18}) alquilenos insubstituído, sendo que R é independentemente uma (C_1-C_{18}) alquila insubstituída; e

[0029] De modo opcional, dois ou mais grupos Q (por exemplo, dentre Q^{17-24} , Q^{17-20} , Q^{20-24}) pode ser combinados em estruturas em anel, sendo que tais estruturas em anel têm de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio.

[0030] Em determinadas modalidades, a presente revelação se refere a uma composição para uso na polimerização de pelo menos um monômero polimerizável de adição para formar um copolímero de múltiplos blocos (segmentado), sendo que o dito copolímero contém no mesmo dois ou mais blocos ou segmentos que têm um ou mais propriedades químicas ou físicas diferentes, sendo que a composição compreende um produto de mistura por adição ou de reação que resulta da combinação:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e

(C) um agente de transferência de cadeia,

[0031] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I), e

[0032] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II).

[0033] Em determinadas modalidades, a presente revelação se refere a uma composição para uso na polimerização de etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente de etileno para formar um copolímero de múltiplos blocos (segmentado), sendo que o dito copolímero contém no mesmo dois ou mais blocos ou segmentos que têm uma ou mais propriedades físicas ou químicas diferentes, sendo que a composição compreende um produto de mistura por adição ou reação que resulta da combinação de:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e

(C) um agente de transferência de cadeia,

[0034] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I), e

[0035] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II).

[0036] Em determinadas modalidades, a presente revelação se refere a um sistema catalisador de polimerização de olefina que compreende:

- (A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,
- (B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e
- (C) um agente de transferência de cadeia,

[0037] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I), e

[0038] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II).

[0039] Em modalidades adicionais, a presente revelação se refere a um processo para preparar um copolímero de múltiplos blocos (segmentado), sendo que o dito processo compreende colocar em contato um ou mais monômeros polimerizáveis por adição sob condições polimerizáveis por adição com uma composição que compreende um produto de mistura por adição ou reação que resulta da combinação de:

- (A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,
- (B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e
- (C) um agente de transferência de cadeia,

[0040] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I), e

[0041] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula

(II).

[0042] Em modalidades adicionais, a presente revelação se refere a um processo para preparar um copolímero de múltiplos blocos (segmentado) que compreende etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente de etileno, sendo que o dito processo compreende colocar o etileno e um ou mais monômeros polimerizáveis por adição em contato com outro etileno sob condições polimerizáveis por adição com uma composição que compreende um produto de mistura por adição ou reação que resulta da combinação:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e

(C) um agente de transferência de cadeia,

[0043] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I), e

[0044] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II).

[0045] Em modalidades adicionais, a presente revelação se refere a um processo para preparar um copolímero de múltiplos blocos (segmentado), sendo que o dito processo compreende colocar um ou mais ou more monômeros polimerizáveis por adição sob condições polimerizáveis por adição em contato com um sistema catalisador de polimerização de olefina que compreende:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e

(C) um agente de transferência de cadeia,

[0046] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I), e

[0047] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II).

[0048] Em modalidades adicionais, a presente revelação se refere a um processo para preparar um copolímero de múltiplos blocos (segmentado) que compreende etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente de etileno, sendo que o dito processo compreende colocar etileno e um ou mais monômeros polimerizáveis por adição diferente de etileno sob condições polimerizáveis por adição em contato com um sistema catalisador de polimerização de olefina que compreende:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e

(C) um agente de transferência de cadeia,

[0049] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I), e

[0050] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II).

[0051] Em determinadas modalidades, o processo supracitado assume a forma de processos de solução contínua para formar copolímeros em bloco, tais como copolímeros em múltiplos blocos (de preferência, copolímeros em múltiplos blocos lineares de dois ou mais monômeros, especialmente etileno e uma C₃₋₂₀ olefina ou ciclo-olefina e mais

especialmente, etileno e uma C₃₋₂₀ α -olefina), com o uso de múltiplos catalisadores que não têm capacidade para interconversão. Ou seja, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerização contínua, o processo é idealmente adequado para polimerização de misturas de monômeros em altas conversões de monômeros. Sob essas condições de polimerização, a transferência do agente de transferência de cadeia para o catalisador se torna vantajosa em comparação ao crescimento em cadeia, e os copolímeros em múltiplos blocos, especialmente, copolímeros em múltiplos blocos lineares de acordo com a presente revelação, são formados em alta eficiência.

[0052] Em outra modalidade da presente revelação, é fornecido um copolímero segmentado (copolímero em múltiplos blocos), especialmente um copolímero que compreende etileno em forma polimerizada, do dito copolímero que contém no mesmo dois ou mais (de preferência, três ou mais) segmentos com teor de comonômero ou densidade diferentes ou outras propriedades químicas ou físicas. O copolímero de preferência possui uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, igual ou menor que 10,0 (por exemplo, igual ou menor que 9,0, igual ou menor que 8,0, igual ou menor que 7,0, igual ou menor que 6,0, igual ou menor que 5,0, igual ou menor que 4,0, igual ou menor que 3,0, igual ou menor que 2,8 etc.). Com máxima preferência, os polímeros da presente revelação são copolímeros de etileno em múltiplos blocos.

[0053] Em ainda outra modalidade da presente revelação, são fornecidos derivados funcionalizados dos copolímeros em múltiplos blocos segmentados ou supracitados.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0054] A Figura 1 exemplifica o processo de transferência de cadeia que ocorre nos processos de polimerização da presente revelação.

[0055] As Figuras 2A a D fornecem TGICs para

determinados exemplos da presente revelação.

[0056] As Figuras 3 e 4 se referem a metodologias de TGIC.

DESCRIÇÃO DETALHADA

DEFINIÇÕES

[0057] Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos se referem à Tabela Periódica dos Elementos publicada e protegida por direitos autorais por CRC Press, Inc., 2003. Além disso, quaisquer referências a um Grupo ou a Grupos será ao Grupo ou aos Grupos refletidos nessa Tabela Periódica dos Elementos com o uso do sistema IUPAC para numeração de grupos. Salvo quando declarado de outro modo, implícito do contexto, ou de costume na técnica, todas as partes e porcentagens são baseadas em peso e todos os métodos de teste são atuais na data de depósito desta revelação. Para efeito de prática de patente dos Estados Unidos, o conteúdo de qualquer patente, pedido de patente ou publicação indicada é incorporada a título de referência em sua totalidade (ou sua versão U.S. equivalente é, então, incorporada a título de referência em sua totalidade) especialmente com relação à revelação de técnicas sintéticas, projetos de produto e processamento, polímeros, catalisadores, definições (na medida que não sejam inconsistentes com quaisquer definições fornecidas especificamente na presente revelação) e conhecimento geral na técnica.

[0058] Os intervalos de números na presente revelação e estão relacionados à composição que tem a fórmula (I) são aproximados, e assim podem incluir valores fora do intervalo, salvo quando indicado de outro modo. Os intervalos de números incluem todos os valores de e incluindo os valores inferior e superior, incluindo números fracionários ou decimais.

[0059] Os termos "agente de transferência de cadeia" e "agente transferidor de cadeia" se referem àqueles conhecidos pelos

especialistas na técnica. De modo específico, o termo "agente de transferência" ou "agente de transferência de cadeia" se refere a um composto ou mistura de compostos que tem capacidade para causar transferência de polímero entre vários locais de catalisador ativo sob condições de polimerização. Ou seja, a transferência de um fragmento de polímero ocorre tanto de um local de catalisador ativo quanto para o mesmo, de maneira fácil e reversível. Em contrapartida com um agente de transferência ou agente de transferência de cadeia, um agente que atua meramente como um "agente de transferência de cadeia", tais como alguns compostos alquila do grupo principal, pode trocar, por exemplo, um grupo alquila no agente de transferência de cadeia com a crescente cadeia polimérica no catalisador, que geralmente resulta na terminação do crescimento da cadeia polimérica. Neste caso, o centro do grupo principal pode atuar como um repositório para uma cadeia de polímero inoperante, em vez de se envolverem em transferência reversível com um local de catalisador da maneira que realiza um agente de transferência de cadeia. De modo desejável, o intermediário formado entre o agente de transferência da cadeia e a cadeia polimérica não é suficientemente estável em relação à troca entre esse intermediário e qualquer outra cadeia polimérica em crescimento, de modo que a terminação da cadeia seja relativamente rara.

[0060] O termo "procatalisador" ou "precursor de catalisador" usado no presente documento se refere a uma espécie de metal de transição que, uma vez combinada com um cocatalisador ativador tem capacidade para polimerizar monômeros insaturados. Por exemplo, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ é um precursor de catalisador que, quando combinado com um cocatalisador de ativação, torna-se a espécie de catalisador ativo " $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)^+$ " que tem capacidade para polimerizar monômeros insaturados. Os termos "catalisadores de metal de transição", "precursores de catalisadores de metais de transição", "catalisadores", "precursores de catalisadores", "precursores de catalisadores ou catalisadores de polimerização", "pró-catalisadores", "complexos de metal", "complexos", "complexos metal-ligante" e termos semelhantes devem ser

intercambiáveis na presente revelação. Catalisadores ou procatalisadores incluem aqueles conhecidos na técnica e aqueles revelados nos documentos WO 2005/090426, WO 2005/090427, WO 2007/035485, WO 2009/012215, WO 2014/105411, Publicações de Patentes US 2006/0199930, 2007/0167578, 2008/0311812 e Patentes Números US 7355.089 B2, 8.058.373 B2 e 8.785.554 B2, dentre os quais todas são incorporadas a título de referência em sua totalidade.

[0061] "Cocatalisador" se refere aos conhecidos na técnica, por exemplo, os revelados no documento WO 2005/090427 e na Patente No. US 8.501.885 B2, que podem ativar o procatalisador para formar uma composição de catalisador ativa.

[0062] Os termos "condições polimerizáveis por adição", "condições de polimerização" e termos semelhantes se referem a condições conhecidas pelos versados na técnica para polimerização de monômeros insaturados.

[0063] "Polímero" se refere a um composto preparado polimerizando-se monômeros, sejam de tipo igual ou diferente. O termo genérico polímero abrange, então, o termo homopolímero, empregado normalmente para se referir a polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero e o termo interpolímero, conforme definido abaixo. O mesmo também abrange todas as formas de interpolímeros, por exemplo, aleatório, bloco, homogêneo, heterogêneo etc. "Interpolímero" e "copolímero" se referem a um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Esses termos genéricos incluem tanto copolímeros clássicos, isto é, polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados de mais que dois tipos diferentes de monômeros, por exemplo, terpolímeros, tetrapolímeros etc. O termo "polietileno" inclui homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e uma ou mais C3-8 α -olefinas nas quais etileno compreende pelo menos 50 por cento em mol. O termo "cristalino", caso empregado, se refere a um polímero ou bloco de polímero que

possui um ponto de fusão cristalina ou de transição (T_m) de primeira ordem conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou por técnica equivalente. O termo pode ser usado de forma intercambiável com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" se refere a um polímero sem um ponto de fusão cristalina, conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente.

[0064] O termo "copolímero em bloco" ou "copolímero segmentado" se refere a um polímero que compreende duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (denominados de "blocos") unidos de maneira linear, ou seja, um polímero que compreende unidades quimicamente diferenciadas que são unidas (ligadas covalentemente) ponta a ponta com relação à funcionalidade polimerizada e não de modo pendente ou enxertado. Os blocos têm quantidade ou tipo diferente de comonômero incorporados no mesmo, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tipo de cristalinidade (por exemplo, polietileno versus polipropileno), o tamanho cristalito atribuível a um polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), regularidade de região ou irregularidade de região, a quantidade de ramificação, incluindo ramificação ou hiper-ramificação de cadeia longa, a homogeneidade e/ou qualquer outra propriedade química ou física. Por exemplo, o copolímero em bloco de olefina pode conter "blocos duros" (temperatura de transição vítrea semicristalina ou alta) com menor teor de comonômero e "blocos moles" (baixa cristalinidade ou amorfa com baixa temperatura de transição vítrea) com maior teor de comonômero. Comparado a blocos de interpolímeros da técnica anterior, incluindo interpolímeros produzidos por adição sequencial de monômero, catalisadores fluxionais ou técnicas de polimerização aniônica, os copolímeros em bloco da presente revelação são caracterizados por distribuições exclusivas de polidispersidade de polímero (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimento de bloco e/ou distribuição de número de bloco devido, em uma modalidade preferencial, ao efeito do agente de transferência (ou agentes de transferências) em combinação com catalisadores. De modo

mais específico, quando produzidos em um processo contínuo, os copolímeros em bloco possuem desejável PDI de 1,0 a 10,0 (por exemplo, de 1,0 a 9,0, de 1,0 a 8,0, de 1,0 a 7,0, de 1,0 a 6,0, de 1,0 a 6,0, de 1,0 a 5,0, de 1,0 a 4,0, de 1,0 a 3,5, de 1,0 a 3,0, de 1,7 a 2,9, de 1,8 a 2,5, de 1,8 a 2,2 e/ou de 1,8 a 2,1). Quando produzidos em um processo em batelada ou semibatelada, os polímeros em bloco possuem PDI de 1,0 a 10,0 (por exemplo, de 1,0 a 9,0, de 1,0 a 8,0, de 1,0 a 7,0, de 1,0 a 7,0, de 1,0 a 6,0, de 1,0 a 5,0, de 1,0 a 4,0, de 1,0 a 3,5, de 1,0 a 3,0, de 1,7 a 2,9, de 1,8 a 2,5, de 1,8 a 2,2 e/ou de 1,8 a 2,1).

[0065] O termo “copolímero em múltiplos blocos” significa um copolímero de múltiplos blocos que compreendem etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, em que o etileno compreende uma pluralidade das unidades de monômeros polimerizados de pelo menos um bloco ou segmento no polímero, de preferência, pelo menos 90 por cento em mol, com mais preferência, pelo menos 95 por cento em mol e, com mais preferência, pelo menos 98 em mol do dito bloco. Com base no peso total de polímero, os copolímeros de múltiplos blocos de etileno da presente revelação têm, de preferência, um teor de etileno de 25 a 97 por cento em peso, com mais preferência, de 40 a 96 por cento em peso, ainda com mais preferência de 55 a 95 por cento em peso, e com mais preferência de 65 a 85 por cento em peso.

[0066] Devido ao fato de que os respectivos segmentos ou blocos distinguíveis formados a partir de dois ou mais monômeros são unidos em cadeias poliméricas únicas, o polímero não pode ser completamente fracionado com o uso de técnicas de extração seletiva padrão. Por exemplo, polímeros que contêm regiões que são relativamente cristalinas (segmentos de alta densidade) e regiões que são relativamente amorfas (segmentos de menor densidade) não podem ser seletivamente extraídos ou fracionados com o uso de diferentes solventes. Em uma modalidade preferencial, a quantidade de polímero extraível com o uso de um éter dialquílico ou um solvente de alcano é menor que 10 por cento, de preferência, menor que 7 por cento, com mais preferência, menor que 5 por cento de e, com máxima

preferência, menor 2 por cento do peso total do polímero.

[0067] Além disso, os copolímeros de múltiplos blocos da presente revelação possuem desejavelmente um PDI que se ajusta a uma distribuição de Schulz-Flory em vez de uma distribuição de Poisson. O uso do presente processo de polimerização resulta em um produto que tem tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco. Isso resulta na formação de produtos poliméricos que têm propriedades distinguíveis e físicas aprimoradas. Os benefícios teóricos de uma distribuição de bloco polidispersa foram previamente modelados e discutidos em Potemkin, Physical Review E (1998) 57(6), páginas 6.902 a 6.912, and Dobrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107 (21), páginas 9.234 a 9.238.

[0068] Em uma outra modalidade, o copolímero de etileno/ α -olefina em múltiplos blocos da presente revelação, especialmente os produzidos em um reator de polimerização em solução contínua, possui uma distribuição mais provável de comprimentos de bloco. Os copolímeros exemplares de acordo com a presente revelação são copolímeros de múltiplos blocos que contêm 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo blocos terminais.

[0069] O tratamento matemático dos polímeros resultantes se baseia em parâmetros derivados teoricamente que são aplicáveis aos polímeros revelados no presente documento e demonstram que, especialmente em um reator de estado estável, contínuo bem misturado, os comprimentos de bloco do polímero resultante preparado com o uso de 2 ou mais catalisadores estarão, cada um, em conformidade com uma distribuição mais provável, derivado da seguinte maneira, em que p_i é a probabilidade de propagação com relação às sequências em bloco do catalisador i . O tratamento teórico se baseia em suposições e métodos padrão conhecidos na técnica e é usado na previsão dos efeitos da cinética de polimerização na arquitetura molecular, incluindo o uso de expressões de taxa de reação de ação em massa que não são afetadas pelo comprimento da cadeia ou bloco. Tais métodos foram revelados anteriormente em WH Ray, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.,

C8, 1 (1972) e AE Hamielec e JF MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", KH Reichert e W. Geisler, Eds., Hanser, Munique, 1983. Além disso, presume-se que sequências adjacentes formadas pelo mesmo catalisador formam um único bloco. Por catalisador i , a fração de sequências de comprimento n é dada por $X_i[n]$, em que n é um número inteiro de 1 a infinito que representa o número de unidades de monómero no bloco.

[0070] $X_i[n] = (1-p_i) p_i^{(n-1)}$ distribuição mais provável de comprimentos de bloco

[0071] $N_i = \frac{1}{1-p_i}$ comprimento de bloco médio numérico

[0072] Cada catalisador tem uma probabilidade de propagação (p_i) e forma um segmento de polímero que tem um comprimento e distribuição de bloco médios exclusivos. Em uma modalidade mais preferencial, a probabilidade de propagação é definida como:

[0073] $p_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]}$ para cada catalisador $i = \{1, 2, \dots\}$, em que

[0074] $R_p[i]$ = Taxa de consumo de monômero pelo catalisador i , (mol/l),

[0075] $R_t[i]$ = Taxa total de transferência e terminação da cadeia para o catalisador i , (mol/l),

[0076] $R_s[i]$ = Taxa de fechamento da cadeia com polímero adormecido para outros catalisadores (mol/l) e

[0077] $[C_i]$ = Concentração de Catalisador i (mol/l).

[0078] As cadeias de polímeros dormentes se referem a cadeias de polímeros que estão conectadas a um CSA. A taxa de propagação de polímero ou de consumo de monômero geral, $R_p[i]$, é definida de acordo com uma taxa constante aparente, $\overline{k_{pi}}$, multiplicada por uma concentração total de

monômeros, $[M]$, conforme a seguir:

$$\text{[0079]} \quad R_p[i] = \theta \overline{k_{pi}}[M][C_i].$$

[0080] A taxa de transferência de cadeia total é fornecida abaixo, incluindo os valores de transferência de cadeia de hidrogênio (H_2), a eliminação de hidreto beta e transferência para agente de transferência de cadeia (CSA). O tempo de permanência do reator é fornecido por θ e cada valor de k inscrito é uma constante de taxa.

$$\text{[0081]} \quad R_t[i] = \theta k_{H_2i}[H_2][C_i] + \theta k_{\beta i}[C_i] + \theta k_{ai}[CSA][C_i]$$

[0082] Para um sistema de catalisador duplo, a taxa de transferência de cadeia do polímero entre os catalisadores 1 e 2 é fornecida da seguinte forma:

$$\text{[0083]} \quad R_s[1] = R_s[2] = \theta k_{a1}[CSA] \theta k_{a2}[C_1][C_2].$$

[0084] Caso mais de 2 catalisadores sejam empregados, termos e complexidade adicionados na relação teórica para o resultado $R_s[i]$, porém a conclusão final de que as distribuições de comprimento de bloco resultantes são mais prováveis não será afetada.

[0085] Conforme usado no presente documento, com relação a um composto químico, salvo quando especificamente indicado de outro modo, o singular inclui todas as formas isoméricas e vice-versa (por exemplo, "hexano" inclui todos os isômeros de hexano individual ou coletivamente). Os termos "composto" e "complexo" são no presente documento usados indiferentemente para se referir a compostos orgânicos, inorgânicos e organometais. O termo "átomo" se refere ao menor constituinte de um elemento, independentemente do estado iônico, isto é, se o mesmo carrega ou não uma carga ou carga parcial ou está ligado a outro átomo. Um "heteroátomo" se refere a um átomo diferente de carbono ou de hidrogênio. Os heteroátomos preferenciais incluem: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se e Ge.

[0086] O termo "hidrocarbila" se refere a substituintes univalentes que contêm apenas átomos de hidrogênio e carbono, incluindo

espécies ramificadas ou não ramificadas, saturadas ou insaturadas, cíclicas, policíclicas ou não cíclicas. Exemplos incluem grupos alquila-, cicloalquila-, alcenila-, alcadienila-, cicloalcenila-, cicloalcadienila-, arila- e alcinila. "Hidrocarbila substituída" se refere a um grupo hidrocarbila que é substituído por um ou mais grupos substituintes não hidrocarbila. Os termos "heteroátomo que contém hidrocarbila" ou "hetero-hidrocarbila" se referem a grupos univalentes nos quais pelo menos um átomo diferente de hidrogênio ou carbono está presente junto de um ou mais átomos de carbono e um ou mais átomos de hidrogênio. O termo "heterocarbila" se refere a grupos que contêm um ou mais átomos de carbono e um ou mais heteroátomos e nenhum átomo de hidrogênio. A ligação entre o átomo de carbono e qualquer heteroátomo, bem como as ligações entre quaisquer dois heteroátomos, pode ser uma ligação covalente única ou múltipla ou uma ligação de doação ou coordenação. Desse modo, um grupo alquila substituído por uma heterocicloalquila-, arila- heterocicloalquila-, substituída heteroarila-, alquila- heteroarila- substituída, alcóxi-, arilóxi-, di-hidrocarbilmoril-, di-hidrocarbilmorfino-, di-hidrocarbilmorino-, tri-hidrocarbilmoril-, hidrocarbilmoril- ou um grupo hidrocarbilmoril- é abrangido pelo escopo do termo heteroalquila. Exemplos de grupos heteroalquila adequados incluem grupos cianometila-, benzoilmetila-, (2-piridil) metila- e trifluorometila-.

[0087] Conforme no presente documento usado, o termo "aromático" se refere a um sistema de anéis conjugados poliatômico, cíclico, que contém $(4\delta + 2)$ π -elétrons, em que δ é um número inteiro maior que ou igual a 1. O termo "fundido" conforme no presente documento usado em relação a um sistema de anéis que contém dois ou mais anéis cíclicos poliatômicos significa que, com relação a pelo menos dois anéis, pelo menos um par de átomos adjacentes é incluído em ambos os anéis. O termo "arila" se refere a um substituinte aromático monovalente que pode ser um anel aromático único ou vários anéis aromáticos que são fundidos, ligados covalentemente ou ligados a um grupo comum, como uma porção de metileno ou etileno. Exemplos de anel aromático (ou anéis aromáticos) incluem fenila, naftila, antracenila e bifenila,

entre outros.

[0088] “Arla substituída” se refere a um grupo arila no qual um ou mais átomos de hidrogênio ligados a qualquer carbono é substituído por um ou mais grupo funcionais, tais como alquila, alquila substituída, cicloalquila, cicloalquila substituída, heterocicloalquila, heterocicloalquila substituída, halogênio, alquil-halos (por exemplo, CF_3), hidróxi, amino, fosfido, alcóxi, amino, tio, nitro e hidrocarbonetos cíclicos tano saturados quanto insaturados que são fundidos ao anel aromático (ou anéis aromáticos), ligados convalentemente ou ligados a um grupo comum, tal como metileno ou uma porção química de etileno. O grupo de ligação comum também pode ser uma carbonila, tal como na benzofenona ou oxigênio como no éter difenílico ou nitrogênio na difenilamina.

[0089] Para copolímeros produzidos por um fornecido catalisador, as quantidades relativas de comonômero e monômero no copolímero e, portanto, a composição do copolímero são determinadas por taxas relativas de reação do comonômero e monômero. Matematicamente, a razão molar de comonômero para monômero é fornecida por

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(\frac{[\text{comonômero}]}{[\text{monômero}]} \right)_{\text{polímero}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

[0090] Aqui, R_{p2} e R_{p1} são as taxas de polimerização de comonômero e de monômero, respectivamente, e F_2 e F_1 são as frações molares de cada um no copolímero. Devido ao fato de que $F_2 + F_1 = 1$ é possível remontar essa equação para

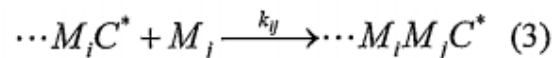
$$F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

[0091] As taxas individuais de polimerização de comonômero e monômero são tipicamente funções complexas de temperatura, catalisador e concentrações de monômero/comonômero. No limite, quando a

concentração de comonômeros no meio de reação cai para zero, R_{p2} cai para zero, F_2 se torna zero e o polímero consiste em monômero puro. No caso limitante de nenhum monômero no reator, R_{p1} se torna zero e F_2 é um (desde que o comonômero possa polimerizar sozinho).

[0092] Para a maioria dos catalisadores homogêneos, a razão de comonômero para monômero no reator determina amplamente a composição do polímero, conforme determinado de acordo com o Modelo de Copolimerização Terminal ou o Modelo de Copolimerização Penúltimo.

[0093] Para copolímeros aleatórios nos quais a identidade do último monômero inserida determina a taxa na qual os monômeros subsequentes são inseridos, o modelo de copolimerização terminal é empregado. Nesse modelo, reações de inserção do tipo



[0094] Onde C^* representa o catalisador, M_i representa o monômero i , e k_{ij} é a constante da taxa que possui a equação da taxa

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

[0095] A fração molar de comonômero ($i=2$), no meio de reação é definida pela equação:

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

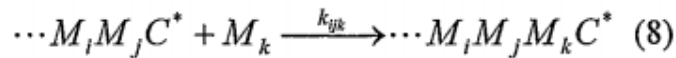
[0096] Uma equação simplificada para composição de comonômeros pode ser derivada conforme revelado em *Principles of Polymerization*, Segunda Edição, John Wiley and Sons, 1970, da seguinte maneira:

$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6).$$

[0097] A partir dessa equação, a fração molar do comonômero no polímero depende exclusivamente da fração molar do comonômero no meio de reação e de duas razões de reatividade dependentes da temperatura definidas em termos das constantes da taxa de inserção como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7).$$

[0098] Alternativamente, no penúltimo modelo de copolimerização, as identidades dos dois últimos monômeros inseridos na cadeia polimérica crescente determinam a taxa de inserção subsequente de monômero. As reações de polimerização são da forma



[0099] e as equações individuais da taxa são:

$$R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j = C^*] [M_k] \quad (9).$$

[0100] O conteúdo do comonômero pode ser calculado (novamente como revelado em George Odian, Supra.) Como:

$$\frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

[0101] em que X é definido como:

$$X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (11)$$

[0102] e as razões de reatividade são definidas como:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}} \end{aligned} \quad (12).$$

[0103] Também para este modelo, a composição do polímero é uma função apenas de razões de reatividade dependentes da temperatura e fração molar de comonômeros no reator. O mesmo também ocorre quando a inserção reversa de comonômeros ou monômeros pode ocorrer ou no caso da interpolimerização de mais de dois monômeros.

[0104] As razões de reatividade para uso nos modelos anteriores podem ser previstas com o uso de técnicas teóricas bem conhecidas ou derivadas empiricamente de dados reais de polimerização. As técnicas teóricas adequadas são reveladas, por exemplo, em B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Third Addition, Prentice-Hall, 1999 e em Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, páginas 1.197 a 1.203. Programas de software disponíveis comercialmente podem ser usados para auxiliar na derivação de taxas de reatividade a partir de dados derivados experimentalmente. Um exemplo de tal software é o Aspen Plus da Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 EUA.

[0105] Com base nas considerações teóricas anteriores, a presente revelação pode estar relacionada, alternativamente, a um sistema de composição ou catalisador para uso na polimerização de dois ou mais monômeros polimerizáveis de adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um alto peso molecular segmentado copolímero (copolímero de múltiplos blocos), o dito copolímero que contém nele

dois ou mais (de preferência, três ou mais) segmentos ou blocos que diferem em uma ou mais propriedades químicas ou físicas, conforme revelado no presente documento, o sistema ou composição de catalisador que compreende a mistura ou produto de reação resultante da combinação:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefina,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina

com capacidade para preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes do polímero preparados pelo primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) sob condições equivalentes de polimerização, e

(C) um agente de transferência de cadeia; e

em que o:

[0106] r_1 do primeiro procatalisador de polimerização de olefinas (r_{1A}), e

[0107] r_1 do segundo procatalisador de polimerização de olefinas (r_{1B}),

[0108] são selecionados de modo que a razão das razões de reatividade (r_{1A} / r_{1B}) sob as condições de polimerização seja de 0,5 ou menos (por exemplo, 0,25 ou menos, 0,125 ou menos, 0,08 ou menos, 0,04 ou menos).

[0109] Além disso, agora é fornecido um processo, de preferência, um processo de solução (e com mais preferência um processo de solução contínuo), para uso na polimerização de dois ou mais monômeros polimerizáveis de adição (especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável) para formar um alto molecular copolímero segmentado em peso (copolímero de múltiplos blocos), o dito copolímero que contém nele dois ou mais (de preferência, três ou mais) segmentos ou blocos que diferem em uma ou mais propriedades químicas ou físicas, conforme revelado no presente documento, o processo que compreende as etapas de combinação de duas ou mais monômeros polimerizáveis de adição (especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável) sob condições de polimerização com o sistema

ou composição de catalisador que compreende o produto de mistura ou reação resultante da combinação:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefina,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina

com capacidade para preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes do polímero preparados pelo primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) sob condições equivalentes de polimerização, e

(C) um agente de transferência de cadeia; e

em que o:

[0110] r_1 do primeiro procatalisador de polimerização de olefinas (r_{1A}), e

[0111] r_1 do segundo procatalisador de polimerização de olefinas (r_{1B}),

[0112] são selecionados de modo que a razão das razões de reatividade (r_{1A} / r_{1B}) sob as condições de polimerização seja de 0,5 ou menos (por exemplo, 0,25 ou menos, 0,125 ou menos, 0,08 ou menos, 0,04 ou menos).

[0113] Além disso, agora é fornecido um sistema de composição ou catalisador para uso na polimerização de dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição (denominados de monômero e comonômero (ou monômeros e comonômeros) respectivamente), especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um copolímero segmentado de alto peso molecular (copolímero de múltiplos blocos), o dito copolímero que contém no mesmo dois ou mais (de preferência, três ou mais) segmentos ou blocos que diferem em uma ou mais propriedades químicas ou físicas, conforme revelado no presente documento, o sistema ou composição de catalisador que compreende a mistura ou produto de reação resultante da combinação:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefina,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina

com capacidade para preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes do polímero preparados pelo primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) sob condições equivalentes de polimerização, e

(C) um agente de transferência de cadeia; em que:

[0114] o teor de comonômero em porcentagem molar do copolímero resultante do primeiro procatalisador de polimerização de olefina (F_1), e

[0115] o teor de comonômero em porcentagem molar do copolímero resultante do segundo procatalisador de polimerização de olefina (F_2),

[0116] são selecionados de modo que a razão (F_1/F_2) nas condições de polimerização seja 2 ou mais (por exemplo, 4 ou mais, 10 ou mais, 15 ou mais e 20 ou mais).

[0117] Além disso, agora é fornecido um processo, de preferência, um processo de solução (com mais preferência um processo de solução contínuo), para uso na polimerização de dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição (denominados de monômero e comonômero (s) respectivamente), especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um copolímero segmentado de alto peso molecular (copolímero de múltiplos blocos), o dito copolímero que contém nele dois ou mais (de preferência, três ou mais) segmentos ou blocos que diferem em uma ou mais propriedades químicas ou físicas, conforme revelado em mais detalhes no presente documento, o processo que compreende as etapas de combinação sob condições de polimerização:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefina,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina com capacidade para preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes do polímero preparados pelo primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) sob condições equivalentes de polimerização, e

(C) um agente de transferência de cadeia; em que:

[0118] o teor de comonômero em porcentagem molar do copolímero resultante do primeiro procatalisador de polimerização de olefina (F_1), e

[0119] o teor de comonômero em porcentagem molar do copolímero resultante do segundo procatalisador de polimerização de olefina (F_2),

[0120] são selecionados de modo que a razão (F_1/F_2) nas condições de polimerização seja 2 ou mais (por exemplo, 4 ou mais, 10 ou mais, 15 ou mais e 20 ou mais), e

[0121] recuperar o produto polimérico.

MONÔMEROS

[0122] Os monômeros adequados para uso na preparação do presente copolímero de etileno/ α -olefina em múltiplos blocos incluem etileno e um ou mais monômeros polimerizáveis de adição diferentes de etileno. Exemplos de comonômeros adequados incluem α -olefinas de cadeia linear ou ramificada de 3 a 30, de preferência, 3 a 20, átomos de carbono, como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, de preferência, 3 a 20 átomos de carbono, como ciclopenteno, ciclo-hepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno e 2-metil-1,4,5, 8-dimetano-1,2,3,4,4a, 5,8,8a-octa-hidronaftaleno; di- e poliolefinas, como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilideno norborneno, vinil norborneno, dicitlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno e 5,9-dimetil, 4,8-decatríeno; compostos vinílicos aromáticos como mono ou poli-alquilestirenos (incluindo estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o, p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno e p-etilestireno) e derivados que contêm grupos

funcionais, como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzóico, vinilbenzoato de metila, acetato de vinilbenzila, hidroxiestireno, o-clorostyrene, p-clorostyrene, divinilbenzeno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, α -metilestireno, cloridrato de vinila, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno e 3,3,3-trifluoro-l-propeno.

AGENTES DE TRANSPORTE EM CADEIA (CSAS)

[0123] O termo “agente de transporte” se refere a um composto ou mistura de compostos empregados na composição/ sistema catalisador/ processo da presente revelação que tem capacidade para causar troca de polimerila entre pelo menos sítios de catalisador ativos dos catalisadores incluídos na composição/sistema catalisador/processo sob as condições da polimerização. Ou seja, a transferência de um fragmento de polímero ocorre tanto para um ou mais dentre os sítios de catalisador ativos, quanto dos mesmos. Em contrapartida a um agente de transferência, um "agente de transferência de cadeia" causa a terminação de crescimento de cadeia polimérica e equivale a uma transferência única de polímero de crescimento do catalisador para o agente de transferência. De preferência, o agente de transporte tem uma razão de atividade R_{A-B}/R_{B-A} de 0,01 e 100, com máxima preferência de 0,1 a 10, com máxima preferência de 0,5 a 2,0, e altamente com máxima preferência de 0,8 a 1,2, em que R_{A-B} é a taxa de transferência do sítio ativo de polimerila de catalisador A para o sítio ativo de catalisador B por meio do agente de transferência, e R_{B-A} é a transferência de polimerila reversa, ou seja, a taxa de conversão do sítio ativo e catalisador B local para sítio ativo de catalisador A por meio do agente de transferência. De modo desejável, o intermediário formado entre o agente de transferência e a cadeia de polimerila é suficientemente estável, de modo que a terminação da cadeia seja relativamente rara. Desejavelmente, menos de 90 por cento, de preferência, menos de 75 por cento, com mais preferência, menos de 50 por cento e, mais desejavelmente, que menos de 10 por cento dos produtos de transferência-polimerila são

terminados antes de atingir 3 segmentos ou blocos de polímeros distinguíveis. De modo ideal, a taxa de transferência de cadeia (definida pelo tempo necessário para transferir uma cadeia de polímero de um local de catalisador para o agente de transferência de cadeia e depois de volta para um site de catalisador) é semelhante ou mais rápida que a taxa de terminação de polímero, até 10 ou até 100 vezes mais rápida que a taxa de terminação de polímero. Isso permite a formação de blocos de polímeros na mesma escala de tempo da propagação de polímeros.

[0124] Os agentes de transferência de cadeia adequados para uso no presente documento incluem compostos ou complexos de metais do Grupo 1, 2, 12 ou 13 que contém pelo menos um grupo C_{1-20} hidrocarbila, de preferência, compostos substituídos por hidrocarbila de magnésio, alumínio, gálio ou zinco que contém de 1 a 12 carbonos em cada grupo hidrocarbila e seus produtos de reação com uma fonte de prótons. Os grupos hidrocarbila preferenciais são grupos alquila, de preferência, grupos C_{2-8} alquila lineares ou ramificados. Os agentes de transferência mais preferenciais para uso na presente invenção são compostos de trialkilalumínio e dialquil zinco, especialmente trietilalumínio, tri (i-propil) alumínio, tri(i-butil)alumínio, tri (n-hexil) alumínio, tri (n-octil) alumínio, trietilgálio ou dietilzinco. Agentes de transferência adequados adicionais incluem o produto da reação ou mistura formada pela combinação dos compostos organometálicos anteriores, de preferência, um composto de tri(C_{1-8})alkil alumínio ou di(C_{1-8})alkil zinco, especialmente, trietilalumínio, tri(i-propil) alumínio, tri (i-butil) alumínio, tri (n-hexil) alumínio, tri (n-octil) alumínio ou dietilzinco, com menos de uma quantidade estequiométrica (em relação a número de grupos hidrocarbila) de uma amina secundária ou de um composto hidroxila, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil) silaxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di (t-butil)fenol, etil(l-naftil) amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-l-azaciclo-heptaneamina) ou 2,6-difenilfenol. O reagente de amina ou de hidroxila suficiente é usado para que permaneça um grupo hidrocarbila por átomo de metal. Os produtos de reação

primários das combinações anteriores mais úteis na presente revelação, tais como agentes de transferência são n-octilalumínio di(bis(trimetilsilil)amido), i-propilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido) e n-octilalumínio di(piridinil-2-metóxido), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amido), n-octilalumínio di(piridina-2-metóxido), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amido), n-octilalumínio bis(2,6-di-t- butilfenóxido), n-octilalumínio di(etil(l-naftil)amido), etilalumínio bis(t- butildimetilsilóxido), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amido), etilalumínio bis(2,3,6,7- dibenzo-1-azacicloheptanoamido), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-l-azacicloheptanoamido), n-octilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco e (t-butóxido) de etilzinco.

[0125] Em outras modalidades da presente revelação, agentes de transferência de cadeia adequados incluem alquilas de metal que contêm um metal divalente (por exemplo, Zn), um metal trivalente (por exemplo, Al) ou uma mistura de metal divalente e metal trivalente. Em determinadas modalidades, o agente de transferência de cadeia é uma alquila de metal divalente, tais como o dialquilzinco. Em determinadas modalidades, o agente de transferência de cadeia é uma alquila de metal trivalente, tal como trialquilalumínio. Em determinadas modalidades do processo da presente revelação, o composto organometálico é uma mistura de metal alquílico divalente (por exemplo, dialquil-zinco) e metal trivalente de alquila (por exemplo, trialquilalumínio). Em determinadas modalidades, o agente de transferência de cadeia é uma mistura de metal trivalente e metal divalente em uma razão de metal trivalente/divalente de 99:1 a 1:99 (por exemplo, de 95:5 a 50:50, de 90:10 a 80:20, de 90:10 a 70:30 etc.). Em determinadas modalidades do processo da presente revelação, o composto organometálico é uma alquila de metal que contém uma mistura de alumínio e metais de zinco em uma razão alumínio/zinco de 99:1 a 1:99 (por exemplo, de 95:5 a 50:50, de 90:10 a 80:20, de 90:10 a 70:30 etc.).

[0126] Será observado pela pessoa versada na

técnica que um agente de transferência adequado para um catalisador ou combinação de catalisadores pode não ser necessariamente tão bom ou até satisfatório para uso com uma combinação diferente de catalisador ou catalisador. Alguns agentes de transferência potenciais podem afetar adversamente o desempenho de um ou mais catalisadores e podem ser indesejáveis para uso também por esse motivo. Por conseguinte, a atividade do agente de transferência da cadeia é desejavelmente equilibrada com a atividade catalítica dos catalisadores para alcançar as propriedades poliméricas desejadas. Em algumas modalidades da presente revelação, os melhores resultados podem ser obtidos com o uso de agentes de transferência com uma atividade de deslocamento de cadeia (conforme medido por uma taxa de transferência de cadeia) que é menor que a taxa máxima possível.

[0127] Geralmente, no entanto, os agentes de transferência preferenciais possuem as maiores altas taxas de transferência de polímero, bem como as maiores eficiências de transferência (incidência reduzida de terminação da cadeia). Tais agentes de transferência podem ser usados em concentrações reduzidas e ainda atingem o grau desejado de transporte. Além disso, esses agentes de transferência resultam na produção dos menores comprimentos de bloco de polímero possíveis. É altamente desejável que agentes de transferência de cadeia com um único local de troca sejam empregados devido ao fato de que o peso molecular eficaz do polímero no reator é reduzido, reduzindo assim a viscosidade da mistura de reação e consequentemente reduzindo os custos operacionais.

PRIMEIRO PROCATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA (A)

[0128] Os procatalisadores adequados que se enquadram no escopo do primeiro procatalisador de polimerização de olefinas (A) da presente revelação incluem os catalisadores/complexos discutidos abaixo que são adaptados para a preparação de polímeros da composição ou tipo

desejado e com capacidade para transferência reversível de cadeia com uma trava de cadeia agente. Como observado acima, os termos "procatalisadores", "catalisadores", "complexos de metal" e "complexos" no presente documento usados devem ser intercambiáveis. Em determinadas modalidades, o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) é o catalisador em bloco/segmento mole (isto é, alto incorporador de comonômero) dos copolímeros de bloco de olefina da presente revelação.

[0129] Tanto catalisadores heterogêneos como homogêneos podem ser usados. Os exemplos de catalisadores heterogêneos incluem as composições bem conhecidas de Ziegler-Natta, especialmente halogenetos de metal do Grupo 4 suportados em halogenetos metálicos do Grupo 2 ou halogenetos e alcóxidos mistos e os bem conhecidos catalisadores à base de cromo ou vanádio. De preferência, os catalisadores para uso no presente documento são catalisadores homogêneos que compreendem um composto organometálico ou complexo metálico relativamente puro, especialmente compostos ou complexos com base em metais selecionados a partir dos Grupos 3 a 15 ou a série de Lantanídeos da Tabela Periódica de Elementos.

[0130] Os complexos de metal para uso no presente documento podem ser selecionados a partir dos Grupos 3 a 15 da Tabela Periódica dos Elementos que contêm um ou mais ligantes π -ligados deslocados ou ligantes polivalentes da base de Lewis. Os exemplos incluem metaloceno, meio metaloceno, geometria restringida, e piridilamina polivalente ou outros complexos de bases poliquelantes. Os complexos são genericamente representados pela fórmula: $MK_kX_xZ_z$ ou um seu dímero, em que

[0131] M é um metal selecionado dos Grupos 3 a 15, de preferência 3 a 10, com máxima preferência 4 a 10, e com mais preferência Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos;

[0132] K independentemente, em cada ocorrência, é um grupo que contém π -elétrons deslocados ou um ou mais pares de elétrons

através dos quais K está ligado a M, o dito grupo K que contém até 50 átomos sem contar átomos de hidrogênio, opcionalmente dois ou mais grupos K podem ser unidos para formar uma estrutura em ponte e, opcionalmente, um ou mais grupos K podem estar ligados a Z, a X ou a ambos Z e X;

[0133] X independentemente, em cada ocorrência, é uma porção química aniônica monovalente que possui até 40 átomos não hidrogênio, opcionalmente um ou mais grupos X podem estar ligados entre si formando, assim, um grupo aniônico divalente ou polivalente, e, mais opcionalmente, um ou mais grupos X e um ou mais grupos Z podem estar ligados entre si formando, assim, uma porção que está ligada covalentemente a M e está coordenada com a mesma; ou dois grupos X juntos formam um grupo ligante aniônico divalente de até 40 átomos não hidrogênio ou juntos são um dieno conjugado que tem de 4 a 30 átomos não hidrogênio ligados por meio de π -elétrons deslocados a M, em que M está no estado +2 de oxidação formal, e

[0134] Z independentemente, em cada ocorrência, é um ligante doador de base de Lewis neutro de até 50 átomos não hidrogênio que contém pelo menos um par de elétrons não compartilhado através do qual Z é coordenado para M;

[0135] k é um número inteiro de 0 a 3; x é um número inteiro de 1 a 4; z é um número de 0 a 3; e

[0136] a soma, $k+x$, é igual ao estado de oxidação formal de M.

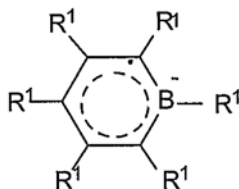
[0137] Os complexos de metal adequados incluem aqueles que contêm de 1 a 3 grupos aniônicos ou ligantes neutros ligados em π , que podem ser grupos ligantes aniônicos π -ligados deslocados cíclicos ou não cíclicos. Exemplos de tais grupos n-ligados são grupos dieno e dienila conjugados ou não conjugados, cíclicos ou não cíclicos, grupos alila, grupos boratabenzeno, fosfolila e grupos areno. Pelo termo " π -ligado" entende-se que o grupo ligante está ligado ao metal de transição por um compartilhamento de elétrons de uma π -ligação parcialmente deslocada.

[0138] Cada átomo no grupo π -ligado deslocado pode ser independentemente substituído por um radical selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, halo-hidrocarbila, hidrocarbila substituída por heteroátomos, em que o heteroátomo é selecionado a partir do Grupo 14 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos, e esses radicais heteroátomos substituídos por hidrocarbila são ainda substituídos por uma porção que contém o Grupo 15 ou 16 heteroátomo. Além disso, dois ou mais desses radicais podem formar em combinação um sistema de anéis fundidos, incluindo sistemas de anéis fundidos parcialmente ou totalmente hidrogenados, ou podem formar um metalociclo com o metal. Estão incluídos no termo “hidrocarbila” radicais C_{1-20} lineares, ramificados e cíclicos, alquila C_{6-20} , radicais aromáticos C_{7-20} radicais aromáticos substituídos por alquila, e radicais alquila C_{7-20} substituídos por arila. Os radicais de heteroátomos substituídos por hidrocarbila adequados incluem radicais mono-, di- e tri-substituídos de boro, silício, germânio, nitrogênio, fósforo ou oxigênio, em que cada um dos grupos hidrocarbila contém de 1 a 20 átomos de carbono. Os exemplos incluem os grupos N,N-dimetilamina, pirrolidinila, trimetilsilila, trietilsilila, t-butildimetilsilila, metildi(t-butil)silila, trifenilgermila e trimetilgermila. Os exemplos de grupos que contêm o heteroátomo de Grupo 15 ou 16 incluem grupos amina, fosfina, alcóxi ou alquiltio ou derivados divalentes dos mesmos, por exemplo, grupos amida, fosforeto, alquilenóxi ou alquilenotio ligados ao metal de transição ou metal lantanídeo e ligados ao grupo hidrocarbila, grupo ligado a π , ou heteroátomo substituído por hidrocarbila.

[0139] Os exemplos de grupos de π -ligação deslocados aniônicos incluem grupos ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetra-hidroindenila, tetra-hidrofluorenila, octa-hidrofluorenila, pentadienila, ciclo-hexadienila, di-hidroantracenila, hexa-hidroantracenila, deca-hidroantracenila, fosfolila e boratabenzila, assim como derivados inertemente substituídos, especialmente C_{1-10} substituído por hidrocarbila ou substituído por tris(C_{1-10}

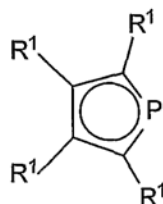
hidrocarbíl)silila dos derivados dos mesmos. Os grupos aniônicos deslocados π -ligados preferências são os grupos ciclopentadienila, pentametilciclopentadienila, tetrametilciclopentadienila, tetrametilsililciclopentadienila, indenila, 2,3-dimetilindenila, fluorenila, 2-metilindenila, 2-metil-4-fenilindenila, tetra-hidrofluorenila, octa-hidrofluorenila, 1-indacenila, 3-pirrolidinoindeno-l-ila, 3,4-(ciclopenta(l)fenantren-l-ila e tetra-hidroindenila.

[0140] Os ligantes boratabenzenila são ligantes aniônicos que são análogos que contêm boro do benzeno. Estes são conhecidos anteriormente na técnica que foram descritos por G. Herberich, et al., em Organometallics, 14,1, 471 a 480 (1995). Os ligantes de boratabenzenila preferências correspondem à fórmula:



[0141] em que R¹ é um substituinte inerte, de preferência selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, hidrocarbila, silila, halo ou germila, sendo que o dito R¹ tem até 20 átomos sem contar hidrogênio, e opcionalmente, dois grupos adjacentes de R¹ podem estar unidos em combinação. Em complexos que envolvem derivados divalentes de tais grupos de π -ligação deslocados, um átomo do mesmo é ligado por meio de uma ligação covalente ou um grupo divalente ligado covalentemente a outro átomo do complexo, formando assim um sistema em ponte.

[0142] Os fósfolos são ligantes aniônicos que são análogos que contêm fósforo para um grupo ciclopentadienila. Estes são conhecidos previamente na técnica e foram descritos pelo documento WO 98/50392 e em outros lugares. Os ligantes fosfólicos preferências correspondem à fórmula:



[0143] em que R^1 é conforme anteriormente definido.

[0144] Os complexos de metais de transição adequados para uso na presente invenção correspondem à fórmula: $MK_kX_xZ_z$, ou um seu dímero, em que:

[0145] M é um metal do Grupo 4;

[0146] K é um grupo que contém π -elétrons deslocados através dos quais K é ligado a M, o dito grupo K que contém até 50 átomos sem contar átomos de hidrogênio, opcionalmente dois grupos K podem ser unidos formando uma estrutura em ponte, e mais opcionalmente um K pode ser ligado a X ou Z;

[0147] X em cada ocorrência, é uma porção aniônica monovalente que tem até 40 átomos não hidrogênio, opcionalmente um ou mais X e um ou mais grupos K estão ligados entre si para formar um metalociclo, e adicionalmente opcionalmente um ou mais X e um ou mais Z os grupos estão ligados entre si formando assim uma porção que está ligada covalentemente a M e está coordenada com a mesma;

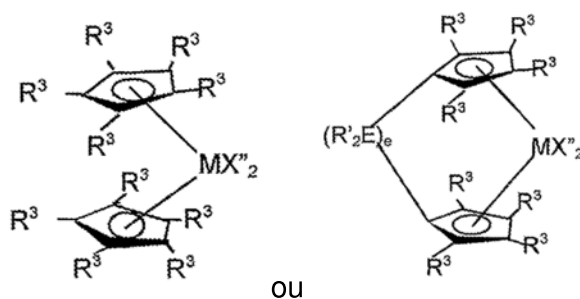
[0148] Z independentemente, em cada ocorrência, é um ligante doador de base de Lewis neutro de até 50 átomos não hidrogênio que contém pelo menos um par de elétrons não compartilhado através do qual Z é coordenado para M;

[0149] k é um número inteiro de 0 a 3; x é um número inteiro de 1 a 4; z é um número de 0 a 3; e a soma, $k+x$, é igual ao estado de oxidação formal de M.

[0150] Os complexos adequados incluem aqueles que contém um ou dois grupos K. Os últimos complexos incluem aqueles que contém

um grupo de ligação em ponte que liga os dois grupos K. Os grupos de ligação adequados são aqueles correspondentes à fórmula $(ER'_2)_e$ em que E é silício, germânio, estanho ou carbono, R' independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo selecionado de silila, hidrocarbila, hidrocarbilo e combinações dos mesmos, R' que tem até 30 átomos de carbono ou silício, e é 1 a 8. De um modo ilustrativo, R' independentemente, em cada ocorrência, é metila, etila, propila, benzila, terc-butila, fenila, metoxila, etoxila ou fenoxila.

[0151] Os exemplos dos complexos que contêm dois grupos K são compostos correspondentes à fórmula:



em que:

[0152] M é titânio, zircônio ou háfnio, de preferência, zircônio ou háfnio, no estado de oxidação formal +2 ou +4; R³, em cada ocorrência, independentemente, é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e combinações destes, o dito R³ que tem até 20 átomos não hidrogênio adjacentes, ou grupos R³ em combinação formam um derivado divalente (isto é, um grupo hidrocarbadi-ila, siladi-ila ou germadila) formando assim um sistema de anel fundido, e

[0153] X'' independentemente, em cada ocorrência, é um grupo ligante aniônico de até 40 átomos não-hidrogênio, ou dois grupos X'' juntos formam um grupo ligante aniônico divalente de até 40 átomos não-hidrogênio ou juntos são um dieno conjugado que tem de 4 a 30 átomos não-hidrogenicos ligados por meio de π -elétrons deslocados a M, em que M está no estado de oxidação formal +2, e

[0154] R', E e e são conforme definido anteriormente.

[0155] Os ligantes em ponte exemplificativos que contêm dois grupos π -ligados são: dimetilbis(ciclopentadienil)silano, dimetilbis(tetrametilciclopentadienil)silano, dimetilbis(2-etilciclopentadien-1-il)silano, dimetilbis(2-t-butilciclopentadien-1-il)silano, 2,2-bis(tetrametilciclopentadienil)propano, dimetilbis(inden-1-il)silano, dimetilbis(tetra-hidroinden-1-il)silano, dimetilbis(fluoren-1-il)silano, dimetilbis(tetra-hidrofluoren-1-il)silano, dimetilbis(2-metil-4-fenilinden-1-il)-silano, dimetilbis(2-metilinden-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(fluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(octa-hidrofluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(tetra-hidrofluoren-1-il)silano, (1, 1, 2, 2-tetrametil)-1,2-bis(ciclopentadienil)dissilano, (1, 2-bis(ciclopentadienil)etano, e dimetil(ciclopentadienil)-1-(fluoren-1-il)metano.

[0156] Os grupos X" adequados são selecionados de grupos hidreto, hidrocarbila, silila, germila, halo-hidrocarbila, halosilila, silil-hidrocarbila e amina-hidrocarbila, ou dois grupos X" formam um derivado divalente de um dieno conjugado ou então juntos formam um dieno conjugado neutro, π -ligado. Os grupos X" exemplificativos são grupos C1-20 hidrocarbila.

[0157] Os exemplos de complexos de metal da fórmula anterior adequados para uso na presente revelação incluem:

bis(ciclopentadienil)zircôniometila,
bis(ciclopentadienil)zircônio dibenzila, bis(ciclopentadienil)zircônio metil benzila,
bis(ciclopentadienil)zircônio metil fenila, bis(ciclopentadienil)zircôniodifenila,
bis(ciclopentadienil)titânio-alila, bis(ciclopentadienil)zircôniometilmetóxido,
bis(ciclopentadienil)zircôniometilcloro,
bis(pentametilciclopentadienil)zircôniodimetila,
bis(pentametilciclopentadienil)titâniodimetila, bis(indenil)zircôniodimetila,
indenilfluorenilzircôniodimetila, bis(indenil)zircôniometil(2-(dimetilamino)benzil),
bis(indenil)zircôniometiltrimetilsilila, bis(tetra-
hidroindenil)zircôniometiltrimetilsilila,

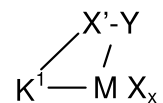
bis(pentametilciclopentadienil)zircôniometilbenzila,
 bis(pentametilciclopentadienil)zircôniodibenzila,
 bis(pentametilciclopentadienil)zircôniometilmetóxido,
 bis(pentametilciclopentadienil)zircôniometilcloreto,
 bis(metiletilciclopentadienil)zircôniodimetila,
 bis(butilciclopentadienil)zircôniodibenzila, bis(t-
 butilciclopentadienil)zircôniodimetila,
 bis(etiltetrametilciclopentadienil)zircôniodimetila,
 bis(metilpropilciclopentadienil)zircôniodibenzila,
 bis(trimetilsililciclopentadienil)zircôniodibenzila,
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zircôniodicloreto,
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zircôniodimetila,
 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titânio (III) alila
 dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)zircôniodicloreto, dimetilsililbis(n-
 butilciclopentadienil)zircôniodicloreto,
 (dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titânio(III) 2-
 (dimetilamina)benzila,
 (dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)titânio(III) 2-
 (dimetilamino)benzila, dimetilsililbis(indenil)zircôniodicloreto,
 dimetilsililbis(indenil)zircôniodimetila, dimetilsililbis(2-
 metilindenil)zircôniodimetila, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zircôniodimetila,
 dimetilsililbis(2-metilindenil)zircônio-1,4-difenil-1,3-butadieno, dimetilsililbis(2-
 metil-4-fenilindenil)zircônio (II) 1,4-difenil- 1,3 -butadieno, dimetilsililbis(4,5,6,7-
 tetra-hidroinden-il)zircôniodicloreto, dimetilsililbis(4,5,6,7-tetra-hidroinden-il-
 il)zircôniodimetila, dimetilsililbis(tetra-hidroindenil)zircônio(II) 1,4-difenil-1,3-
 butadieno, dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zircônio dimetila,
 dimetilsililbis(fluorenil)zircôniodimetila, dimetilsililbis(tetra-hidrofluorenil)zircônio
 bis(trimetilsilil), etilenobis(indbnil)zircôniodicloreto,
 etilenobis(indenil)zircôniodimetila,
 dicloreto de etilenobis(4,5,6,7-tetra-hidroindenil)zircônio,

etilenobis(4,5,6,7-tetra-hidroindenil)zircônio-dimetila,
(isopropilideno)(ciclopentadienil)(fluorenil)zircônio
dibenzila e dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluorenil)zircônio dimetila.

[0158] Uma outra classe de complexos de metal usados na presente revelação corresponde à fórmula anterior: MKZ_zX_x , ou um seu dímero, em que M, K, X, X e Z são como previamente definidos, e Z é um substituinte de até 50 átomos não hidrogênio que, juntamente com K, formam um metalociclo com M.

[0159] Os substituintes Z adequados incluem grupos que contêm até 30 átomos não hidrogênio que compreende pelo menos um átomo que é oxigênio, enxofre, boro ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos diretamente ligados a K, e um átomo diferente, selecionado de entre o grupo consistindo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre que é covalentemente ligado a M.

[0160] De modo mais específico, essa classe de complexos de metal do Grupo 4 usados de acordo com a presente invenção inclui "catalisadores de geometria restringidos" correspondentes à fórmula:



[0161] em que: M é titânio ou zircônio, de preferência, titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4;

[0162] K^1 é um grupo ligante deslocado, π -ligado opcionalmente substituído por 1 a 5 grupos R^2 .

[0163] R^2 em cada ocorrência, é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e combinações destes, o dito R^2 que tem até 20 átomos não hidrogênio adjacentes, ou grupos R^2 em combinação formam um derivado divalente (isto é, um grupo hidrocarbadi-ila, siladi-ila ou germadila) formando, assim, um sistema de anel fundido,

[0164] cada X é um grupo halo, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, hidrocarbiloxi ou silila, o dito grupo que tem até 20 átomos diferentes de hidrogênio, ou dois grupos X juntos formam um dieno conjugado C5-30 neutro ou um seu derivado divalente;

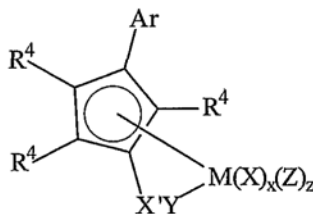
[0165] x é 1 ou 2;

[0166] Y é-O-, -S-, -NR'-, -PR'-;

[0167] e X' é SiR'₂, CR'₂, SiR'₂SiR'₂, CR'₂CR'₂, CR'=CR', CR'₂SiR'₂, ou GeR'₂, em que

[0168] R' independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo selecionado dentre silila, hidrocarbila, hidrocarbiloxi e combinações destes, que tem os ditos R' até 30 átomos de carbono ou silício.

[0169] Exemplos específicos dos complexos de metal de geometria restritos anteriores incluem compostos correspondentes à fórmula:



em que:

[0170] Ar é um grupo arila de 6 a 30 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0171] R⁴, independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, Ar, ou um grupo diferente de Ar selecionado dentre hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, tri-hidrocarbilvermila, halogeneto, hidrocarbiloxi, tri-hidrocarbilsiloxi, bis(tri-hidrocarbilsilila)amina, di(hidrocarbilo)amina, hidrocarbadi-ilamina, hidrocarbylimina, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbadi-ilfosfino, hidrocarbilsulfito, hidrocarbila substituída por halo, hidrocarbila substituída por hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituída por tri-hidrocarbilsilila, hidrocarbila substituída por tri-hidrocarbilsilóxi, hidrocarbila substituída por bis(tri-hidrocarbilsilil)amina, hidrocarbila substituída por di-(hidrocarbilo)amina, hidrocarbila

substituída por hidrocarbilenos, hidrocarbila substituída por di(hidrocarbilo)fosfina, hidrocarbila substituída por hidrocarbilenofosfina, hidrocarbila substituída por hidrocarbilsulfido, o dito grupo R que tem até 40 átomos não contando átomos de hidrogênio, e opcionalmente, dois grupos adjacentes R^4 podem ser ligados entre si formando um grupo de anel policíclico fundido;

[0172] M é titânio;

[0173] X' é SiR^6_2 , CR^6_2 , $SiR^6_2SiR^6_2$, $CR^6_2CR^6_2$, $CR^6=CR^6$, $CR^6_2SiR^6_2$, BR^6 , BR^6L ou GeR^6_2 ;

[0174] Y é -O-, -S-, -NR⁵-, -PR⁵-; -NR⁵₂ ou -PR⁵₂;

[0175] R⁵, independentemente, em cada ocorrência, é hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, ou tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, o dito grupo R⁵ que tem até 20 átomos outros que não o hidrogênio, e opcionalmente, dois grupos R⁵ ou R⁵ em combinação com Y ou Z forma um sistema de anel;

[0176] R⁶ independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, ou um membro selecionado de entre hidrocarbila, hidrocarbila, silila, alquila halogenada, arila halogenada, -NR⁵, e combinações dos mesmos, o dito R⁶ que tem até 20 átomos que não sejam hidrogênio, e opcionalmente, dois grupos R⁶ ou R⁶ em combinação com Z formam um sistema de anel;

[0177] Z é um dieno neutro ou uma base de Lewis monodentada ou polidentada, opcionalmente, ligado a R⁵, R⁶ ou X;

[0178] X é hidrogênio, um grupo ligante aniônico monovalente que tem até 60 átomos sem contagem de hidrogênio ou dois grupos X são ligados entre si formando assim um grupo ligante divalente;

[0179] x é 1 ou 2; e

[0180] z é 0, 1 ou 2.

[0181] Exemplos adequados dos complexos de metal anteriores são substituídos nas posições 3 e 4 de um grupo ciclopentadienila ou indenila com um grupo Ar. Exemplos dos complexos de metal anteriores incluem:

Dicloreto de (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio
(II) 1,3-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (3-(pirrol-1-il) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3-(pirrol-1-il) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3-(pirrol-1-il) ciclopentadien-1-il))dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3-(1-metilpirrol-3-il) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3-(1-metilpirrol-3-il) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,3-pentadieno;

Dicloreto de (3-(3-N,N-dimetilamina)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3-(3-N,N-dimetilamina)fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3-(3-N,N-dimetilamina)fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (3-(4-metoxifenil)-4-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3-(4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3-4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamina) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamina) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3-fenil-4-(N,N-dimetilamina) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

2-metil-(3,4-di(4-metilfenil) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio dimetila,

2-metil-(3,4-di(4-metilfenil) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamina) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio,

Dimetila de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamina) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano dimetila,

((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamina) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

Dimetila de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (2,3-difenil-4-(n-butil) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

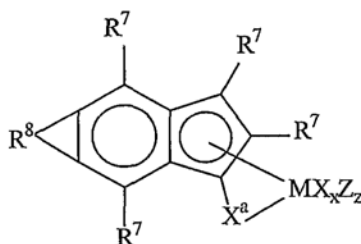
Dimetila de (2,3-difenil-4-(n-butil) ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

Dicloreto de (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio,

(2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio dimetila e (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.

[0182] Exemplos adicionais de complexos de metal adequados são os complexos policíclicos correspondentes à fórmula:



[0183] em que M é titânio no estado de oxidação

formal +2, +3 ou +4;

[0184] R^7 independentemente, em cada ocorrência, é hidreto, hidrocarbila, silila, germila, halogeneto, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsililamina, di(hidrocarbilo)amina, hidrocarbilenamina, di(hidrocarbilo)fosfino hidrocarbilsilóxi, hidrocarbilenofosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbila substituída por halo, hidrocarbila substituída por hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituída por silila, hidrocarbila substituída por hidrocarbilsiloxila, hidrocarbila substituída por hidrocarbilsililino, hidrocarbila substituída por di(hidrocarbilo)amina, hidrocarbila substituída por hidrocarbilenamina, hidrocarbila substituída por di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbila substituída por hidrocarbilenofosfino, ou hidrocarbila substituída por hidrocarbilsulfido, o dito grupo R^7 que tem até 40 átomos não contando hidrogênio, e opcionalmente, dois ou mais dos grupos precedentes podem formar, em combinação, um derivado divalente;

[0185] R^8 é um grupo hidrocarbilenodivalente ou grupo hidrocarbilenosubstituído formando um sistema fundido com o restante do complexo de metal de transição, o dito R^8 que contém de 1 a 30 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0186] X^a é uma porção divalente, ou uma porção que compreende uma σ -ligação e um par de dois elétrons neutros com capacidade para formar uma ligação coordenada-covalente a M, o dito X^a que compreende boro, ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica de Elementos, e também que compreende nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio;

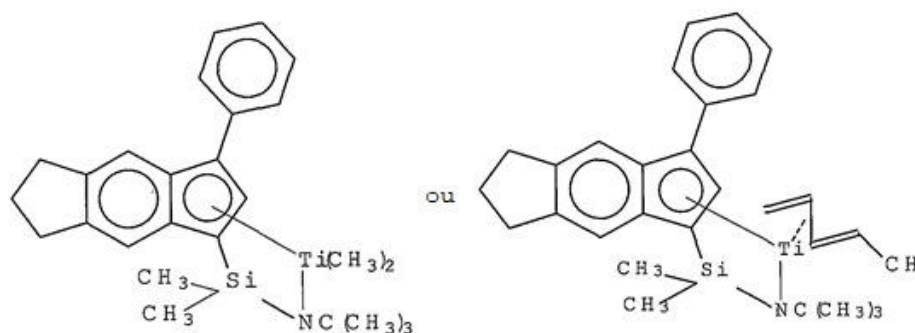
[0187] X é um grupo ligante aniônico monovalente possuindo até 60 átomos exclusivos da classe de ligantes que são grupos de ligantes π -ligados, cíclicos, deslocados e opcionalmente dois grupos X juntos formam um grupo ligante divalente;

[0188] Z independentemente, em cada ocorrência, é um composto ligante neutro que tem até 20 átomos;

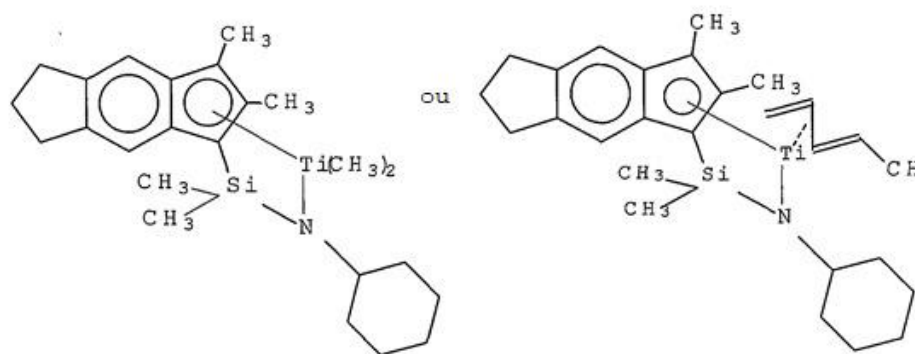
[0189] x é 0, 1 ou 2; e

[0190] z é zero ou 1.

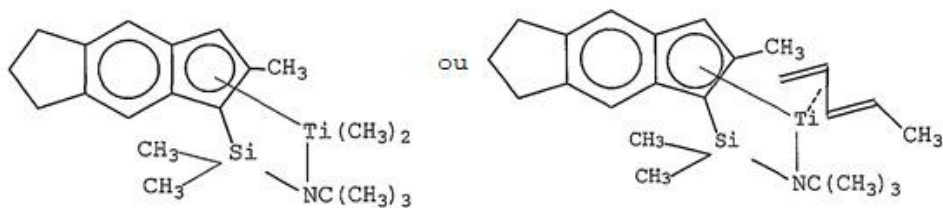
[0191] Os exemplos adequados de tais complexos são complexos de s-indecenila substituídos por 3-fenila correspondendo à fórmula:



[0192] Complexos de s-indecenila substituídos por 2,3-dimetila correspondentes às fórmulas:

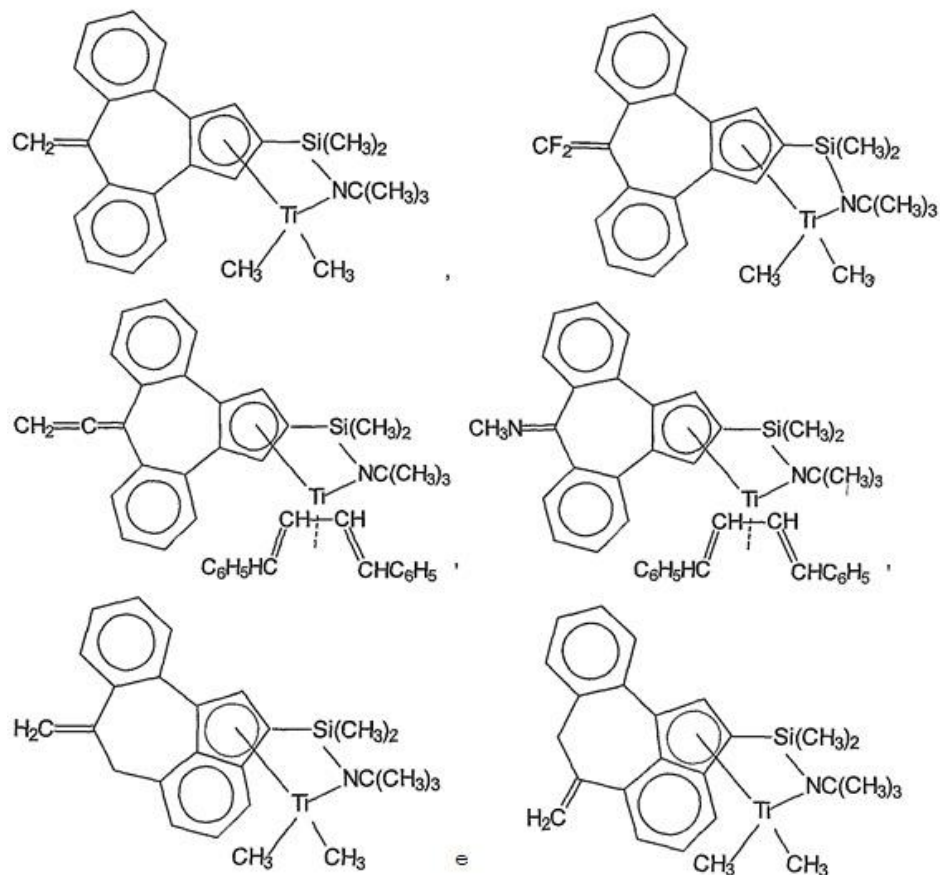


[0193] ou complexos de s-indecenila substituídos por 2-metila correspondentes à fórmula:



[0194] Exemplos adicionais de complexos de metal que são utilmente usados como catalisadores de acordo com a presente

invenção incluem os da fórmula:



[0195] Complexos metálicos específicos incluem:

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

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

(8-metileno-1,8-di-hidro-dibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (III) 2-(N,N-dimetilamina)benzila,

Dicloreto de (8-metileno-1,8-di-hidro-dibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida (IV),

(8-metileno-1,8-di-hidro-dibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV) dimetila,

(8-metileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV) dibenzila,

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

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

(8-difluorometileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (III) 2-(N,N-dimetilamina)benzila,

Dicloreto de (8-difluorometileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida (IV),

Dimetilsilanamida de (8-difluorometileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida,

(8-difluorometileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV) dibenzila,

(8-metileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(8-metileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II) 1,3-pentadieno,

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

Dicloreto de (8-metileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida (IV),

(8-metileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV) dimetila,

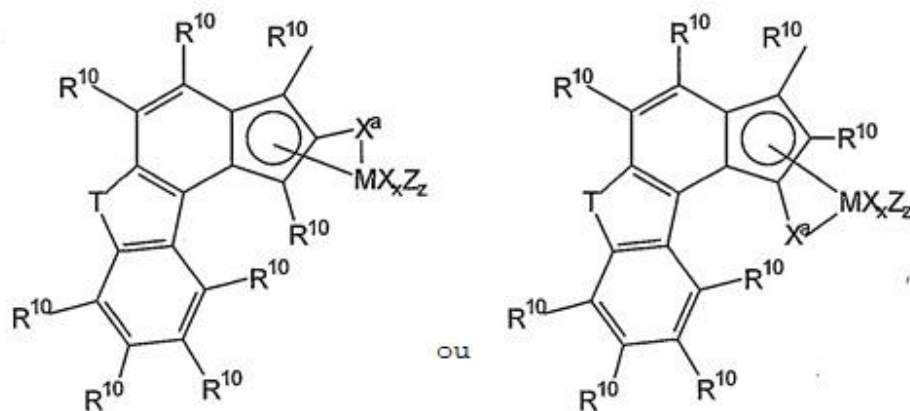
(8-metileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV) dibenzila,

(8-difluorometileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(8-difluorometileno-1,8-di-hidrobenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II) 1,3-pentadieno,

(8-difluorometileno-1,8-di-hidro-dibenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (III) 2-(N,N-dimetilamina)benzila,
 Dicloreto de (8-difluorometileno-1,8-di-hidro-dibenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida (IV),
 Dimetilsilanamida de (8-difluorometileno-1,8-di-hidro-dibenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida,
 (8-difluorometileno-1,8-di-hidro-dibenzo[*e,h*]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV) dibenzila, e suas misturas, especialmente misturas de isômeros posicionais.

[0196] Os exemplos ilustrativos adicionais de complexos de metal para uso de acordo com a presente invenção correspondem à fórmula:



[0197] em que M é titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4;

[0198] T é $-NR^9-$ ou $-O-$;

[0199] R^9 é hidrocarbila, silila, germila, di-hidrocarbilmorila ou halo-hidrocarbila ou até 10 átomos sem contar hidrogênio;

[0200] R^{10} independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, germila, halogeneto, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsilóxi, hidrocarbilsililamina,

di(hidrocarbíl)amina, hidrocarbílénóamina, di(hidrocarbíl) fosfino, hidrocarbílénó-fosfino, hidrocarbíl-sulfido, hidrocarbíl halo-substituído, hidrocarbíl substituída por hidrocarbíl-óxi, hidrocarbíl substituída por silila, hidrocarbíl substituída por hidrocarbíl-silaxila, hidrocarbíl substituída por hidrocarbíl-silánossíno, hidrocarbíl substituída por di(hidrocarbíl)amina, hidrocarbíl substituída por hidrocarbílénóamino, hidrocarbíl substituída por di(hidrocarbíl)fosfino, hidrocarbíl substituída por hidrocarbíl-fenofosfino ou hidrocarbíl substituída por hidrocarbíl-sulfido, sendo que o dito grupo R^{10} tem até 40 átomos de sem contar átomos de hidrogênio, e opcionalmente, dois ou mais dos grupos anteriores adjacentes R^{10} podem em combinação formar um derivado divalente formando assim um anel fundido, saturado ou insaturado;

[0201] X^a é uma porção química divalente livre de π -elétrons deslocados, ou tal porção química que compreende uma σ -ligação e um par de dois elétrons neutros com capacidade para formar uma ligação coordenada-covalente a M, o dito X^a que compreende boro, ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica de Elementos, e também que compreende nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio;

[0202] X é um grupo ligante aniônico monovalente possuindo até 60 átomos exclusivos da classe de ligantes que são grupos de ligantes cíclicos ligados a M através de π -elétrons deslocados ou dois grupos X em combinação são um grupo ligante aniônico divalente;

[0203] Z independentemente, em cada ocorrência, é um composto ligante neutro que tem até 20 átomos;

[0204] x é 0, 1, 2 ou 3;

[0205] e z é 0 ou 1.

[0206] A título de ilustração, T é=N (CH₃) X é halo ou hidrocarbíl, x é 2, X^a é dimetilsilano, z é 0, e R^{10} em cada ocorrência, é hidrogênio, um grupo hidrocarbíl, hidrocarbíl-óxi, di-hidrocarbíl-amina, hidrocarbílénóamina, grupo hidrocarbíl substituído por hidrocarbíl-amina, ou grupo hidrocarbíl substituído por hidrocarbílénóamina de até 20 átomos sem

contar hidrogênio, e opcionalmente, dois grupos R^{10} podem ser unidos entre si.

[0207] Complexos metálicos ilustrativos da fórmula anterior que podem ser usados na prática da presente invenção incluem ainda os seguintes compostos:

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II) 1,4-difenila-1,3-butadieno,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitanmio (II) 1,3-pentadieno,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (III) 2-(N,N-dimetilamina)benzila,
 Dicloreto de (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV),
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) dimetila,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) dibenzila,
 (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) bis(trimetilsilila),
 (ciclo-hexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1 3-butadieno,
 (ciclo-hexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II) 1,3-pentadieno,
 (ciclo-hexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (III) 2-(N,N-dimetilamina)benzila,
 Dicloreto de (ciclo-hexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV),
 (ciclo-hexilamido)dimetil-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) dimetila,
 (ciclo-hexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) dibenzila,

(ciclo-hexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) bis(trimetilsilila),

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

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

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

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

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

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

(t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) bis(trimetilsilil),

(ciclo-hexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(ciclo-hexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II) 1,3-pentadieno,

(ciclo-hexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](alquila -metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (III) 2-(N,N-dimetilamina)benzila,

dicloreto de (ciclo-hexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV),

(ciclo-hexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) dimetila,

(ciclo-hexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) dibenzila; e

(ciclo-hexilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-

metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV) bis(trimetilsilila).

[0208] Os complexos de metal ilustrativos do Grupo 4 que podem ser usados na prática da presente revelação incluem ainda:

(terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexa-hidronaftalenil)dimetilsilanotitodimetila

(terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexa-hidronaftalenil)dimetilsilanotitodimetila,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio dibenzila,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio dimetila,

dimetila de (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodi-ilititânio,

Dimetil(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -indenil)dimetilsilanotitânio,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio(III)2-(dimetilamina)benzila;

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (III) alila,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (III) 2,4-dimetilpentadienil,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (II) 1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitânio (II) 2,4-hexadieno,

(terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitânio (IV)

(II) 2,4-hexadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitânio (IV) 1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (IV) isopreno,
(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitânio (II) 1,4-dibenzil-1,3-butadieno,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (II) 2,4-hexadieno,
(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitânio (II) 3-metil-1,3-pentadieno,

(terc-butilamido)(2,4-dimetilpentadien-3-il)dimetilsilanotitodimetila,

(terc-butilamido)(6,6-dimetilciclohexadienil)dimetilsilanotitodimetila,

(terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexa-hidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitodimetila,

(terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexa-hidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitodimetila,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilfenilsilanotitânio (IV) dimetila,

(terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilfenilsilanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)

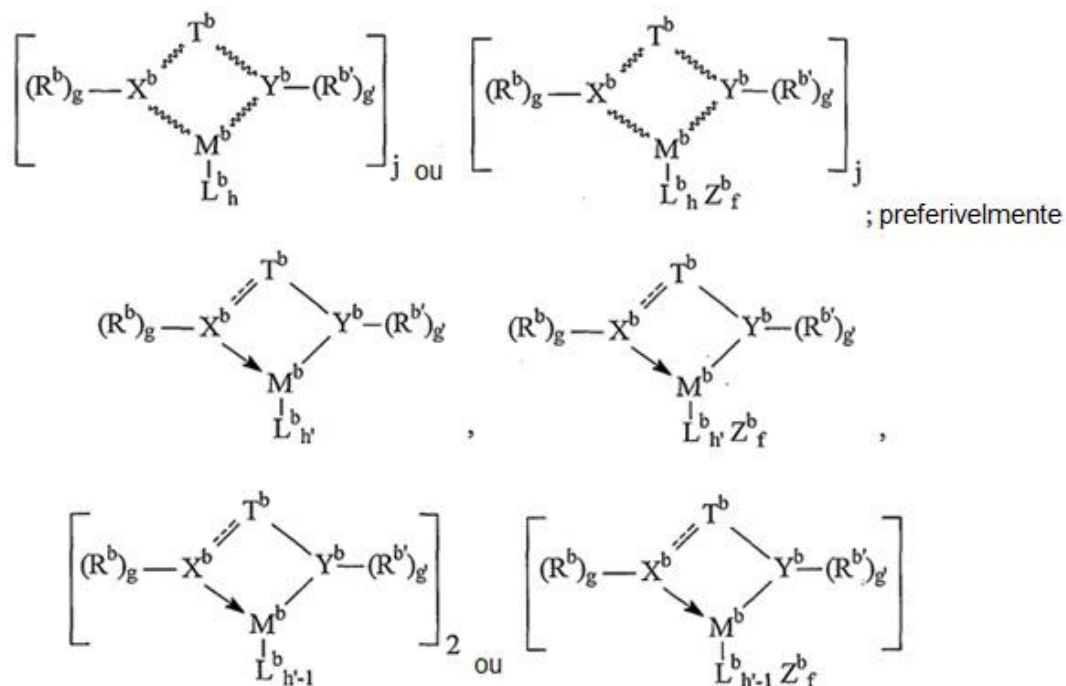
etanodi-ilititânio (IV) dimetila, e

1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etanodi-il-titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.

[0209] Outros complexos π -ligados deslocados,

unificados, especialmente aqueles que contém outros metais do Grupo 4, ficarão evidentes para as pessoas versadas na técnica, e são revelados entre outros locais em: WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 e Patentes US 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704 e 5.470.993.

[0210] Os exemplos adicionais de complexos de metal que são usados como catalisadores são complexos de bases de Lewis polivalentes, tais como compostos correspondentes à fórmula:



[0211] em que T^b é um grupo de ponte, de preferência que contém 2 ou mais átomos diferentes de hidrogênio,

[0212] X^b e Y^b são cada um independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo; com mais preferência ambos X^b e Y^b são nitrogênio,

[0213] R^b e $\text{R}^{b'}$ independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio ou grupos hidrocarbila C_{1-50} que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos ou seu derivado inertemente substituído. Os exemplos

não limitativos de grupos adequados R^b e $R^{b'}$ incluem grupos alquila, alcenila, arila, aralquila, grupos (poli)alquilarila e de cicloalquila, bem como o nitrogênio, fósforo, oxigênio e derivados de halogênio substituído dos mesmos. Os exemplos específicos de grupos R^b e R^b adequados incluem metila, etila, isopropila, octila, fenila, 2,6-dimetilfenila, 2,6-di(isopropil)fenila, 2,4,6-trimetilfenila, pentafluorofenila, 3,5-trifluorometilfenila e benzila;

[0214] g e g' são cada um independentemente 0 ou 1;

[0215] M^b é um elemento metálico selecionado a partir dos Grupos 3 a 15, ou a série de Lantanídeos da Tabela Periódica dos Elementos. De preferência, M^b é um Grupo 3 a 13 de metal de transição, com mais preferência M^b é um metal de Grupo 4 a 10;

[0216] L^b é um radical monovalente, divalente, trivalente ou ligante aniônico que contém de 1 a 50 átomos, sem contar hidrogênio. Os exemplos de grupos L^b adequados incluem halogeneto; hidreto; hidrocarbila, hidrocarbiloila; di(hidrocarbilo)amido, hidrocarbilenamido, di(hidrocarbilo)fosfido; hidrocarbilsulfeto; hidrocarbiloíxi, tri(hidrocarbilsilil)alquila; e carboxilatos. Os grupos L^b mais preferências são C_{1-20} alquila, C_{7-20} aralquila e cloreto;

[0217] h e h' são cada um independentemente um número inteiro de 1 a 6, de preferência, de 1 a 4, com máxima preferência de 1 a 3, e j é 1 ou 2, com o valor $h \times j$ selecionado para fornecer equilíbrio de carga;

[0218] Z^b é um grupo ligante neutro coordenado para M^b e que contém até 50 átomos sem contagem de hidrogênio. Os grupos Z^b preferências incluem aminas alifáticas e aromáticas, fosfinas e éteres, alcenos, alcadienos e derivados inertemente substituídos dos mesmos. Substituintes inertes adequados incluem grupos halogênio, alcóxi, arilóxi, alcóxicarbonila, arilóxicarbonila, di(hidrocarbilo)amina, tri(hidrocarbilo)silila e nitrila. Os grupos Z^b preferências incluem trifenilfosfina tetra-hidrofurano, piridina e 1,4-difenilbutadieno;

[0219] f é um número inteiro de 1 a 3;

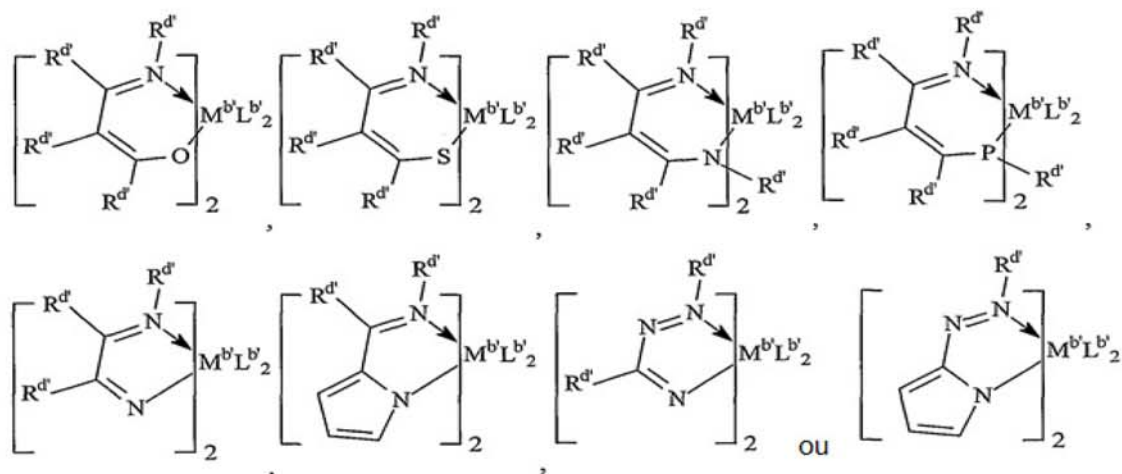
[0220] dois ou três de T^b , R^b e $R^{b'}$ podem ser unidos para formar uma estrutura de anel único ou múltiplo;

[0221] h é um número inteiro de 1 a 6, de preferência de 1 a 4, com máxima preferência de 1 a 3;

[0222]  indica qualquer forma de interação eletrônica, especialmente ligações coordenadas ou covalentes, incluindo ligações múltiplas, setas significam ligações coordenadas e linhas pontilhadas indicam ligações duplas opcionais.

[0223] Em uma modalidade, é preferencial que R^b tenha relativamente baixo impedimento estereoquímico em relação a X^b . Nessa modalidade, os grupos R^b mais preferências são grupos alquila de cadeia linear, grupos alcenila de cadeia linear, grupos alquila de cadeia ramificada em que o ponto de ramificação mais próximo tem, pelo menos, 3 átomos de distância quanto a X^b , e halo, di-hidrocarbílamina, alcóxi ou derivados substituídos por tri-hidrocarbilsilila dos mesmos. Os grupos R^b altamente preferências nessa modalidade são grupos C1-8 alquila de cadeia linear.

[0224] Ao mesmo tempo, nessa modalidade, $R^{b'}$ tem, de preferência, impedimento estereoquímico relativamente elevado em relação a Y^b . Os exemplos não limitativos de grupos $R^{b'}$ adequados para essa modalidade incluem grupos alquila ou alcenila que contém um ou mais centros de carbono secundários ou terciários, cicloalquila, arila, alcarila, grupos heterocíclicos aromáticos ou alifáticos, grupos oligoméricos ou poliméricos orgânicos ou inorgânicos, e seus derivados substituídos por halo, di-hidrocarbílamina, alcóxi ou tri-hidrocarbilsilila. Os grupos $R^{b'}$ preferências nessa modalidade contém de 3 a 40, com máxima preferência de 3 a 30, e com mais preferência de 4 a 20 átomos, sem contar hidrogênio e são ramificados ou cíclicos. Os exemplos de grupos T^b preferências são estruturas que correspondem às fórmulas seguintes:



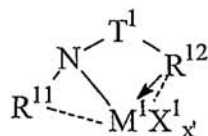
[0227] em que $R^{d'}$ em cada ocorrência, é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste em hidrogênio e grupos C1-50 hidrocarbila opcionalmente que contém um ou mais heteroátomos, ou inerte seu derivado substituído, ou ainda, opcionalmente, dois grupos $R^{d'}$ adjacentes podem formar em combinação um grupo de ponte radical divalente;

[0228] d' é 4;

[0229] $M^{b'}$ é um metal do Grupo 4, de preferência titânio ou háfnio ou um metal do Grupo 10, de preferência, Ni ou Pd;

[0230] $L^{b'}$ é um ligante monovalente de até 50 átomos sem contagem de hidrogênio, de preferência, halogeneto ou hidrocarbila ou dois grupos $L^{b'}$ juntos são um grupo ligante divalente ou neutro, de preferência um grupo hidrocarbilenos C_{2-50} , hidrocarbadi-ila ou dieno.

[0231] Os complexos de base de Lewis polivalentes para uso na presente invenção incluem especialmente derivados de metal do Grupo 4, especialmente derivados de háfnio de compostos heteroarila substituídos por hidrocarbamilamina correspondentes à fórmula:



em que:

[0232] R^{11} é selecionado a partir de alquila, cicloalquila, heteroalquila, ciclo-heteroalquila, arila, e os derivados das mesmas que contém de 1 a 30 átomos sem contar hidrogênio ou um derivado divalente dos mesmos inertemente substituídos;

[0233] T^1 é um grupo de ligação bivalente de 1 a 41 átomos diferentes de hidrogênio, de preferência, 1 a 20 átomos diferentes de hidrogênio e de preferência um grupo metileno ou silano substituído por mono- ou di- C1-20 hidrocarbila; e

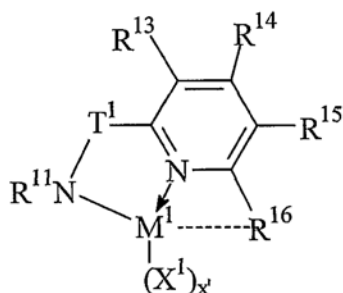
[0234] R^{12} é um grupo C_{5-20} heteroarila que contém a funcionalidade da base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila- ou piridin-2-ila- substituída ou um seu derivado divalente;

[0235] M^1 representa um metal do Grupo 4, de preferência, háfnio;

[0236] X^1 é um grupo ligante neutro, dianiônico ou aniônico;

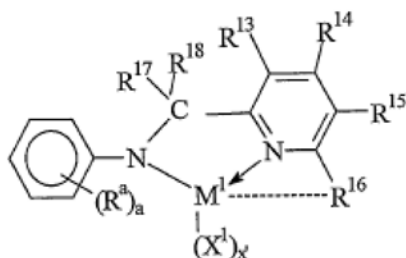
[0237] x' é um número de 0 a 5 que indica o número de tais grupos X^1 ; e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas respectivamente.

[0238] Os complexos adequados são aqueles em que formação de ligante resulta em eliminação de hidrogênio a partir do grupo de amina e, opcionalmente, a partir da perda de um ou mais grupos adicionais, especialmente a partir de R^{12} . Além disso, a doação de elétrons a partir da funcionalidade da base de Lewis, de preferência, um par de elétrons, fornece estabilidade adicional ao centro de metal. Complexos metálicos adequados correspondem à fórmula:



[0239] em que M^1 , X^1 , x' , R^{11} e T^1 são como previamente definidos,

[0240] R^{13} , R^{14} , R^{15} e R^{16} são hidrogênio, halogênio, ou um grupo alquila, cicloalquila, heteroalquila, heterocicloalquila, arila, ou grupo silila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou grupos R^{13} , R^{14} , R^{15} ou R^{16} adjacentes podem estar ligados entre si formando assim derivados de anel fundido, e ligações, ligações opcionais e interações de doação de par de elétrons são representados por linhas, linhas pontilhadas e setas respectivamente. Os exemplos adequados dos complexos de metal anteriores correspondem à fórmula:



em que

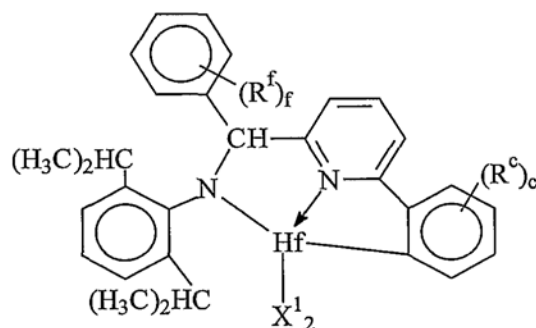
[0241] M^1 , X^1 e x' são como previamente definidos,

[0242] R^{13} , R^{14} , R^{15} e R^{16} são como anteriormente definidos, de um modo preferido R^{13} , R^{14} , e R^{15} são hidrogênio, ou alquila C1 a 4, e R^{16} é C₆₋₂₀arila, com mais preferência naftalenila;

[0243] R^a independentemente em cada ocorrência, é C₁₋₄ alquila, e a é 1 a 5, com máxima preferência R^a em duas posições orto em relação ao nitrogênio é isopropila ou t-butila;

[0244] R^{17} e R^{18} , independentemente, a cada ocorrência, são hidrogênio, halogênio, ou um grupo alquila ou arila C_{1-20} , com máxima preferência um de R^{17} e R^{18} é hidrogênio e o outro é um grupo C_{6-20} arila, especialmente 2-isopropila, fenila ou um grupo arila policíclico fundido, com mais preferência um grupo antracenila, e ligações, ligações opcionais e interações de doação de pares de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas respectivamente.

[0245] Os complexos metálicos exemplificativos para uso no presente documento como catalisadores correspondem à fórmula:

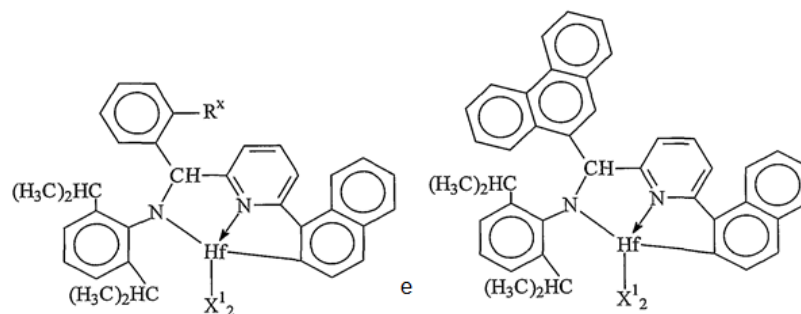


[0246] em que X^1 , em cada ocorrência, é um halogeneto, N,N-dimetilamido, ou C_{1-4} alquila, e de um modo preferido em cada ocorrência X^1 é metila;

[0247] R^f independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, halogênio, C_{1-20} alquila ou C_{6-20} arila, ou dois grupos R^f adjacentes são ligados entre si formando assim um anel, e f é 1 a 5; e

[0248] R^c independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, halogênio, alquila C_{1-20} ou arila C_{6-20} , ou dois grupos R^c adjacentes são ligados entre si formando assim um anel, e c é 1 a 5.

[0249] Exemplos adequados de complexos de metal para uso como catalisadores de acordo com a presente invenção são complexos das seguintes fórmulas:



[0250] em que R^x é C1-4 alquila ou cicloalquila, de preferência metila, isopropila, t-butila ou ciclo-hexila; e

[0251] X^1 em cada ocorrência, é um halogeneto, N,N-dimetilamido, ou C1-4 alquila, de preferência, metila.

[0252] Exemplos de complexos de metal utilmente usados como catalisadores de acordo com a presente invenção incluem:

[N-(2,6-di(l-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio dimetila;

[N-(2,6-di(l-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio di(N,N-dimetilamido);

Dicloreto de [N-(2,6-di(l-metiletil)fenil)amido)(o-tolil)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio;

[N-(2,6-di(l-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio dimetila;

[N-(2,6-di(l-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio di(N,N-dimetilamido);

Dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio;

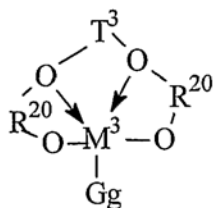
[N-(2,6-di(l-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio dimetila;

[N-(2,6-di(l-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio di(N,N-dimetilamido); e

Dicloreto de [N-(2,6-di(l-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio.

[0253] Nas condições de reação usadas para preparar os complexos de metal usados na presente revelação, o hidrogênio da posição 2 do grupo α -naftaleno substituído na posição 6 do grupo piridin-2-ila está sujeito a eliminação, desse modo exclusivamente formando complexos de metal em que o metal é covalentemente ligado ao grupo amida resultante e à posição 2 do grupo α -naftalenila, bem como estabilizado por coordenação com o átomo de nitrogênio piridinila através do par de elétrons do átomo de nitrogênio.

[0254] Complexos metálicos adequados adicionais de bases de Lewis polivalentes para uso no presente documento incluem compostos correspondentes à fórmula:



, em que:

[0255] R^{20} é um grupo aromático ou aromático inertemente substituído, que contém de 5 a 20 átomos sem contar hidrogênio, ou um derivado do mesmo polivalente;

[0256] T^3 é um grupo hidrocarbilenos ou hidrocarbilsilano com 1 a 20 átomos sem contar hidrogênio ou um seu derivado inertemente substituído;

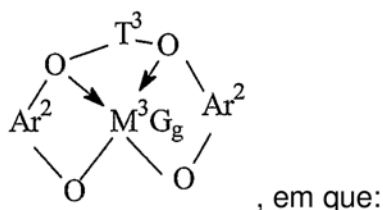
[0257] M^3 é um metal do Grupo 4, de preferência, zircônio ou háfnio;

[0258] G é um agente tensoativo aniônico, um grupo ligante neutro ou dianiônico; de preferência um haleto, hidrocarbila, silano, tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila ou grupo di-hidrocarbilsilamida que tem até 20 átomos sem contar hidrogênio;

[0259] g é um número de 1 a 5 indicando o número de

tais grupos G; e ligações e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas e setas, respectivamente.

[0260] A título de ilustração, tais complexos correspondem à fórmula:



[0261] T^3 é um grupo de ligação divalente de 2 a 20 átomos que não contém hidrogênio, de preferência um grupo alquilenos C3-6 substituído ou não substituído;

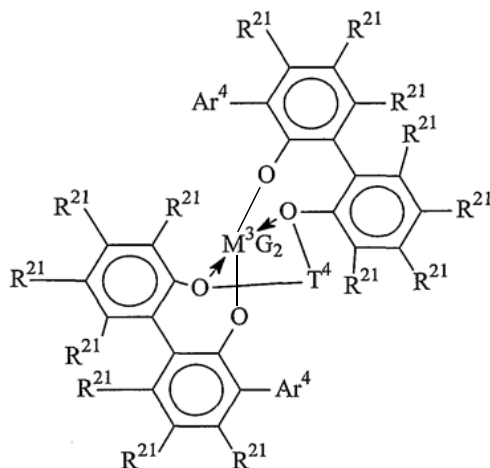
[0262] e Ar^2 independentemente, em cada ocorrência, é um grupo arileno ou um grupo arileno alquil- ou aril-substituído de 6 a 20 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0263] M^3 é um metal do Grupo 4, de preferência, de háfnio ou zircônio;

[0264] G independentemente, em cada ocorrência, é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

[0265] g é um número de 1 a 5 indicando o número de tais grupos X; e interações doadoras de elétrons são representadas por setas.

[0266] Exemplos adequados de complexos de metal da fórmula anterior incluem os seguintes compostos



[0267] em que M^3 é Hf ou Zr;

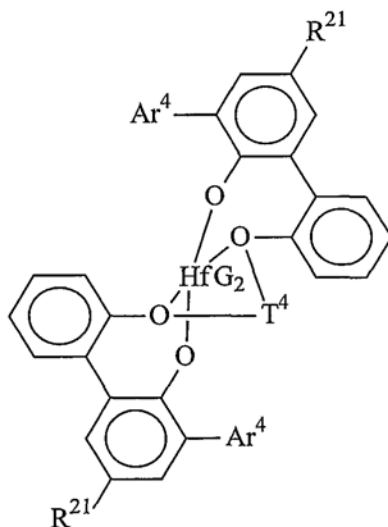
[0268] Ar^4 representa C_{6-20} arila ou derivados inertemente substituídos dos mesmos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila ou antracen-5-ila, e

[0269] T^4 independentemente, em cada ocorrência, compreende um grupo C_{3-6} alquilenos, um grupo cicloalquilenos C_{3-6} , ou um derivado substituído inerte do mesmo;

[0270] R^{21} independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, ou tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila de até 50 átomos sem contagem de hidrogênio; e

[0271] G , independentemente, em cada ocorrência, é halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contagem de hidrogênio, ou os grupos $2G$ em combinação são um derivado divalente dos grupos hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila anteriores.

[0272] Compostos adequados são compostos das fórmulas:



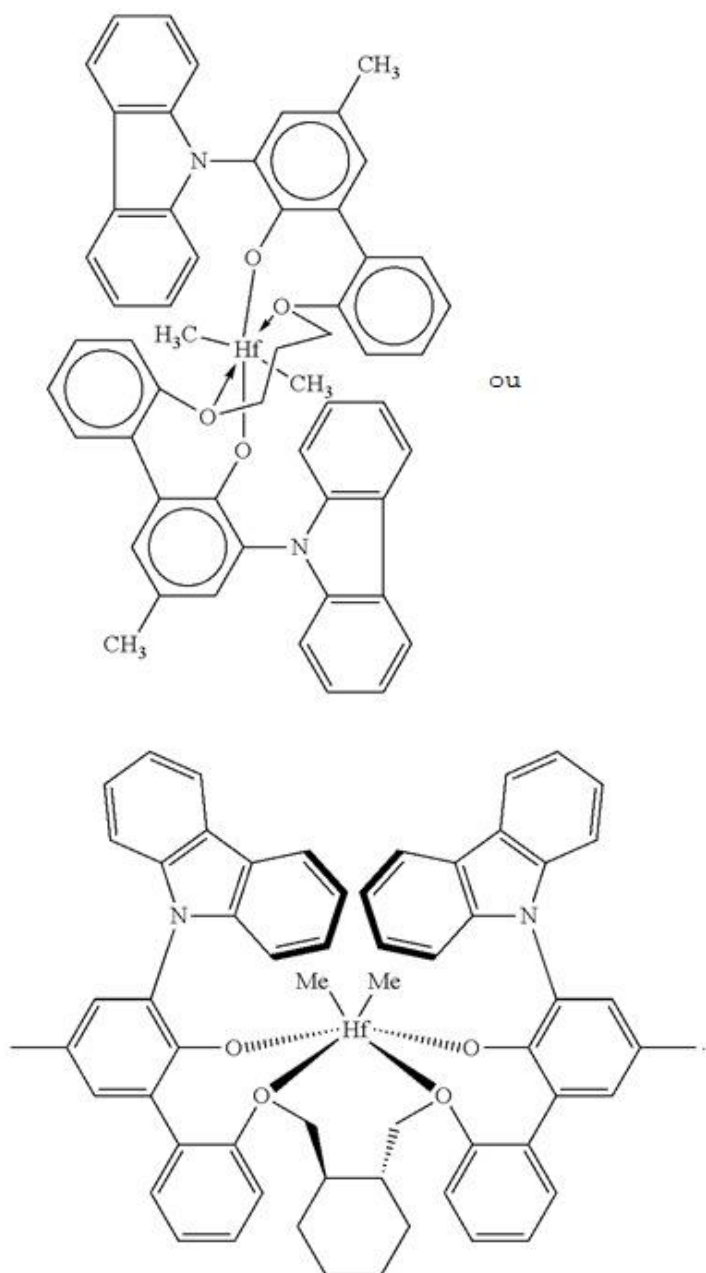
[0273] em que Ar^4 é 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila ou antracen-5-ila,

[0274] R^{21} é hidrogênio, halo ou alquila C 1 a 4, especialmente metila

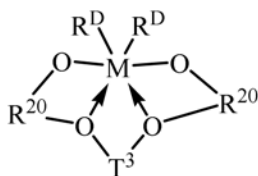
[0275] T^4 é propan-1,3-di-il ou butan-1,4-di-ila e

[0276] G é cloro, metila ou benzila.

[0277] Um complexo de metal exemplificativo da fórmula anterior é:



[0278] Os complexos metálicos adequados para uso de acordo com a presente revelação incluem ainda compostos correspondentes à fórmula:



, em que

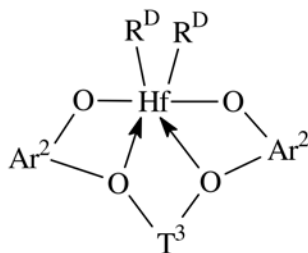
[0279] M é zircônio ou háfnio;

[0280] R^{20} independentemente, em cada ocorrência, é um grupo aromático divalente ou grupo aromático inertemente substituído que contém de 5 a 20 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0281] T^3 é um grupo hidrocarboneto divalente ou silano que tem de 3 a 20 átomos sem contar hidrogênio, ou um seu derivado inertemente substituído; e

[0282] R^D independentemente, em cada ocorrência, é um grupo ligante monovalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio, ou dois grupos R^D em combinação são um grupo ligante divalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio.

[0283] Tais complexos podem corresponder à fórmula:



, em que:

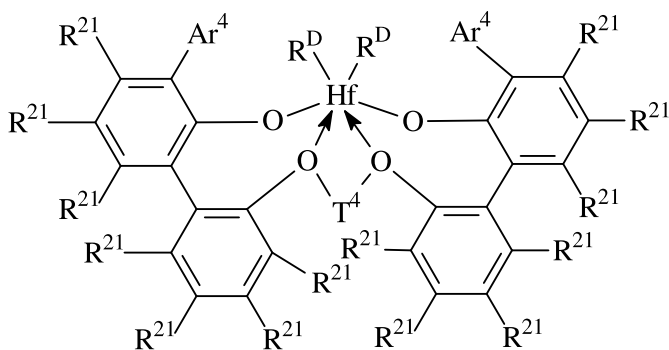
[0284] Ar^2 independentemente, em cada ocorrência, é um grupo arileno ou um grupo alquil-, aril-, alcóxi- ou amina- substituído de 6 a 20 átomos sem contar hidrogênio ou quaisquer átomos de qualquer substituinte;

[0285] T^3 é um grupo de ponte de hidrocarboneto divalente de 3 a 20 átomos sem contagem de hidrogênio, de preferência um grupo C_{3-6} cicloalifático, alifático, cicloalifático ou bis(alquilenos) divalente substituído ou não substituído que tem pelo menos 3 átomos de carbono

separando átomos de oxigênio; e

[0286] R^D independentemente, em cada ocorrência, é um grupo ligante monovalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio ou dois grupos R^D em combinação são um grupo ligante divalente de 1 a 40 átomos, sem contar hidrogênio.

[0287] Outros exemplos de complexos de metal adequados para uso no presente documento incluem compostos da fórmula:



, em que

[0288] Ar^4 , independentemente, em cada ocorrência, é C_{6-20} arila ou derivados inertemente substituídos da mesma, especialmente 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, naftila, antracen-5-ila, 1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-ila;

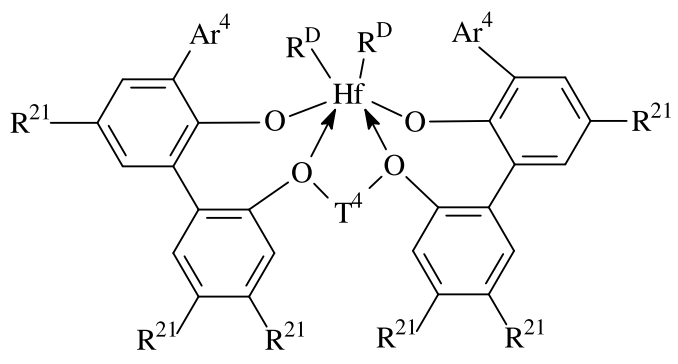
[0289] T^4 , independentemente, em cada ocorrência, é um grupo propileno-1,3-di-ila, um grupo bis(alquilenos) ciclo-hexan-1,2-di-ila, ou um derivado inertemente substituído dos mesmos substituídos por substituintes de 1 a 5 grupos alquila, arila ou aralquila que têm derivados até 20 carbonos cada;

[0290] R^{21} independentemente, em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, ou tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, alcóxi ou amino de até 50 átomos sem contagem de hidrogênio; e

[0291] R^D , independentemente, em cada ocorrência, é um grupo halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou 2 grupos R^D em combinação são um grupo

hidrocarbilenos, hidrocarbadi-ila ou tri-hidrocarbilsilila bivalente de até 40 átomos sem contagem de hidrogênio.

[0292] Complexos metálicos exemplificativos são compostos da fórmula:



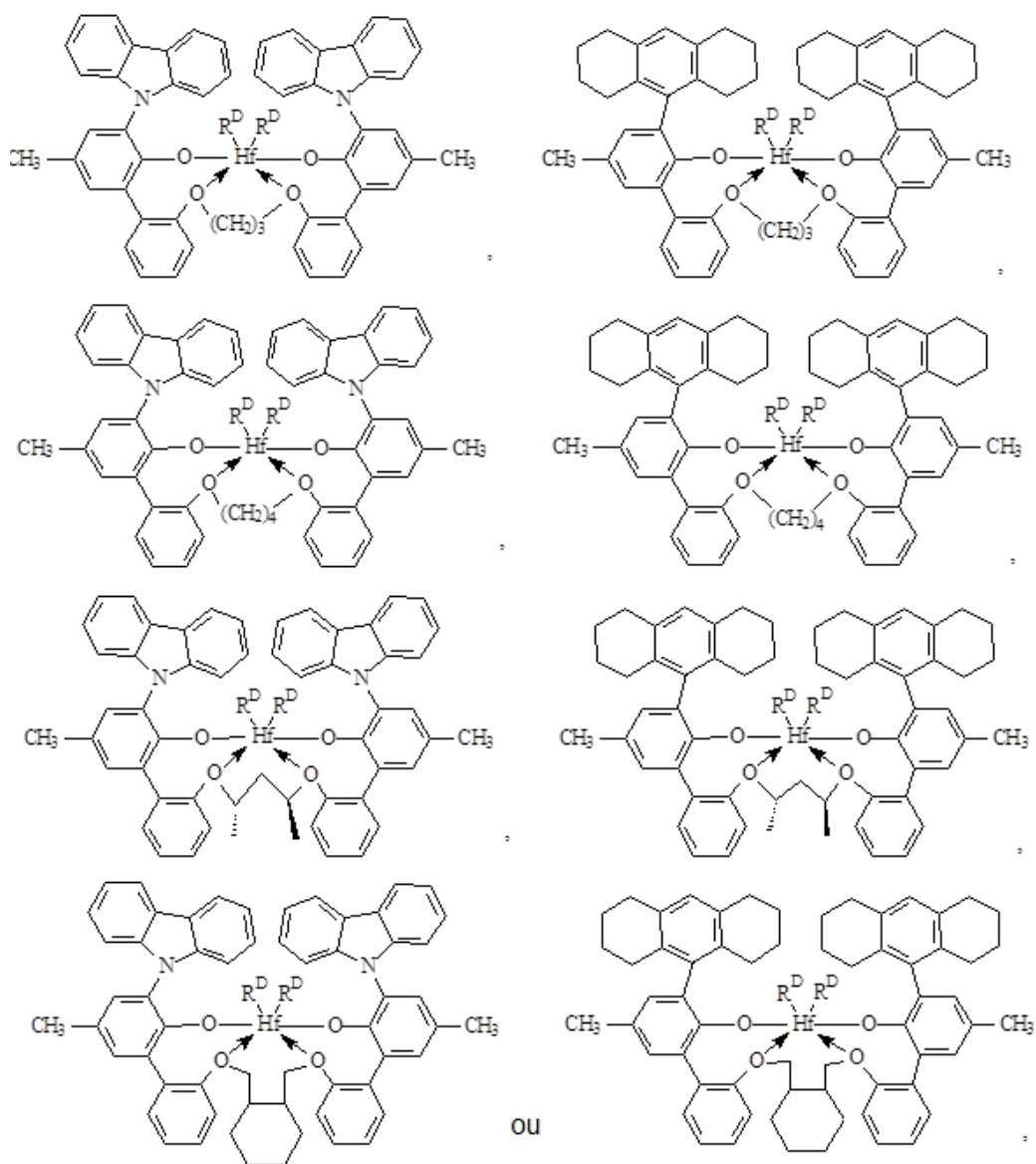
[0293] em que, Ar^4 , independentemente, em cada ocorrência, é 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila ou antracen-5-ila,

[0294] R^{21} independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, alcóxi ou amina de até 50 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0295] T^4 é propano-1,3-di-ila ou bis(metileno)ciclohexan-1,2-di-ila; e

[0296] R^D independentemente, em cada ocorrência, é halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contagem de hidrogênio, ou 2 grupos R^D juntos são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadi-ila ou hidrocarbilsilanodi-ila de até 40 átomos sem contagem de hidrogênio.

[0297] Complexos metálicos adequados de acordo com a presente revelação correspondem às fórmulas:



[0298] em que, R^D independentemente, em cada ocorrência, é cloro, metila ou benzila.

[0299] Exemplos específicos de complexos de metal adequados são os seguintes compostos:

A) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodi-il-hafnio(IV) dimetila, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodi-il-

hafnio(IV) dicloreto, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodi-il-hafnio(IV) dibenzila, bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodi-il-hafnio(IV) dimetila, dicloreto de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodi-il-hafnio(IV), bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-1,3-propanodi-il-hafnio(IV) dibenzila,

B) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanedi-il-hafnio(IV) dimetila, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanedi-il-hafnio(IV) dicloreto, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanedi-il-hafnio(IV) dibenzila, bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanedi-il-hafnio(IV) dimetila, dicloreto de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanedi-il-hafnio(IV), bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-1,4-butanedi-il-hafnio(IV) dibenzila,

C) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanedi-il-hafnio(IV) dimetila, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanedi-il-hafnio(IV) dicloreto, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanedi-il-hafnio(IV) dibenzila, bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanedi-il-hafnio(IV) dimetila, dicloreto de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanedi-il-hafnio(IV), bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoxi)-2,4-pentanedi-il-hafnio(IV) dibenzila,

D) bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenetrans-1,2-ciclo-hexanodi-il-hafnio(IV) dimetila, bis((2-oxoil-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenetrans-1,2-ciclo-hexanodi-il-hafnio(IV) dicloreto, bis((2-oxoil-

3-(1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenetrans-1,2-ciclo-hexanodi-il-hafnio(IV) dibenzila, bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenetrans-1,2-ciclo-hexanodi-il-hafnio(IV) dimetila, bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenetrans-1,2-ciclo-hexanodi-il-hafnio(IV) dicloreto, e bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilenetrans-1,2-ciclo-hexanodi-il-hafnio(IV) dibenzila.

[0300] Os complexos de metal anteriores podem ser convenientemente preparados por procedimentos padrão de metalização e permuta de ligantes envolvendo uma fonte de metal de transição e uma fonte de ligante polifuncional neutro. As técnicas usadas são as mesmas ou análogas às reveladas em USP 6.827.976 e US2004/0010103, e em outros locais.

[0301] O complexo de metal é ativado para formar a composição de catalisador ativo por combinação com o cocatalisador. A ativação pode ocorrer antes da adição da composição de catalisador ao reator com ou sem a presença de outros componentes da mistura de reação, ou *in situ* através da adição separada do complexo metálico e do catalisador de ativação no reator.

[0302] Os complexos de base de Lewis polivalentes anteriores são convenientemente preparados por procedimentos padrão de metalização e troca de ligante envolvendo uma fonte de metal do Grupo 4 e a fonte de ligante polifuncional neutro. Adicionalmente, os complexos podem também ser preparados por meio de um processo de eliminação e hidrocarbilação de amida partindo da correspondente tetra-amida metálica do Grupo 4 e de um agente hidrocarbilação, tal como trimetilalumínio. Outras técnicas podem ser usadas também. Esses complexos são conhecidos a partir das divulgações, entre outras, das patentes U.S. 6.320.005, 6.103.657, WO 02/38628, WO 03/40195 e US 04/0220050.

[0303] Os catalisadores que têm elevadas propriedades de incorporação de comonômero são também conhecidos por reincorporar olefinas de cadeia longa preparadas *in situ* resultantes

incidentalmente durante a polimerização através da eliminação de β -hidreto e terminação de cadeia de polímero em crescimento, ou outro processo. A concentração de tais olefinas de cadeia longa é particularmente melhorada pela uso de condições de polimerização em solução contínua a altas conversões, especialmente conversões de etileno de 95 por cento ou mais, com mais preferência em conversões de etileno de 97 por cento ou mais. Sob tais condições, uma quantidade pequena, porém detectável, de polímero terminado por olefina pode ser reincorporada em uma cadeia polimérica em crescimento, resultando na formação de ramificações de cadeia longa, isto é, ramificações de um comprimento de carbono maior do que resultaria de outro comonômero deliberadamente adicionado. Além disso, essas cadeias refletem a presença de outros comonômeros presentes na mistura de reação. Ou seja, as cadeias podem incluir também ramificações de cadeia curta ou cadeia longa, dependendo da composição de comonômero da mistura de reação. A ramificação de cadeias longas de polímeros de olefinas é descrita adicionalmente nos documentos USP 5.272.236, US 5.278.272 e US 5.665.800.

[0304] Alternativamente, a ramificação, incluindo hiper-ramificação, pode ser induzida em um segmento particular dos presentes copolímeros multibloco através da uso de catalisadores específicos conhecidos por resultar em "andar de cadeia" no polímero resultante. Por exemplo, certos catalisadores homogêneos bis-indenil-zircônio parcialmente hidrogenados ou bis indenila-, revelados por Kaminski, et al., J. Mol. Chem. Catal. A: Chemical, 102 (1995) 59 a 65; Zambelli et al., Macromolecules, 1988, 21, 617 a 622; ou Dias, et al., J. Mol. Catal. A: Chemical, 185 (2002) 57 a 64 pode ser usado para preparar copolímeros ramificados a partir de monômeros únicos, incluindo etileno. Também se sabe que catalisadores superiores de metais de transição, especialmente catalisadores de níquel e paládio, conduzem a polímeros hiper-ramificados (cujos ramificações são também ramificadas) como revelado em BBrookhart, et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 64.145 a 66.415.

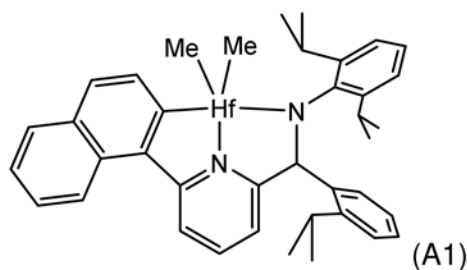
[0305] Em uma modalidade da invenção, a presença

dessa ramificação (ramificação de cadeia longa, adição 1,3 ou hiper-ramificação) nos polímeros da invenção pode ser confinada apenas aos blocos ou segmentos resultantes da atividade da primeira olefina procatalisador de polimerização (A). Por conseguinte, em uma modalidade da revelação, um copolímero de múltiplos blocos que contém blocos ou segmentos diferindo na presença de tal ramificação em combinação com outros segmentos ou blocos substancialmente sem essa ramificação (especialmente blocos de polímeros de alta densidade ou altamente cristalinos), pode ser produzido a partir de um único monômero que contém mistura de reação, isto é, sem a adição de um comonômero adicionado deliberadamente. Altamente preferível, em uma modalidade específica da revelação, um copolímero de múltiplos blocos que compreende segmentos alternados de homopolímero de etileno não ramificado e segmentos de polietileno ramificado, especialmente segmentos de copolímero de etileno/propileno, pode ser preparado a partir de uma mistura de reação inicial consistindo essencialmente em etileno como adição monômero polimerizável. A presença de tal ramificação nos copolímeros de múltiplos blocos da invenção pode ser detectada por certas propriedades físicas dos copolímeros resultantes, como imperfeições de superfície reduzidas durante a extrusão por fusão (fratura por fusão reduzida), temperatura de transição vítrea reduzida, Tg, para o amorfo segmentos comparados a um segmento polimérico não ramificado e/ou a presença de sequências de adição 1,3 ou hiper-ramificação, conforme detectado pelas técnicas de RMN. A quantidade dos tipos de ramificação anteriores presentes nos polímeros da invenção (como uma porção dos blocos ou segmentos que contém os mesmos), está normalmente na faixa de 0,01 a 10 ramificações por 1.000 carbonos.

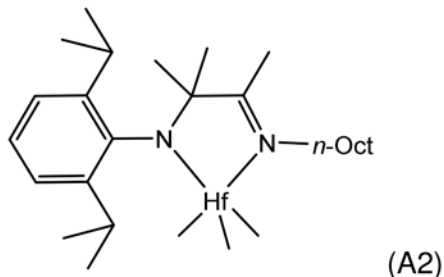
[0306] Procatalisadores exemplares que se enquadram no escopo do primeiro procatalisador de polimerização de olefinas (A) da presente revelação incluem, porém sem limitação, procatalisadores (A1) - (A7), conforme listado abaixo.

[0307] Catalisador (A1): [N-(2,6-di(1-

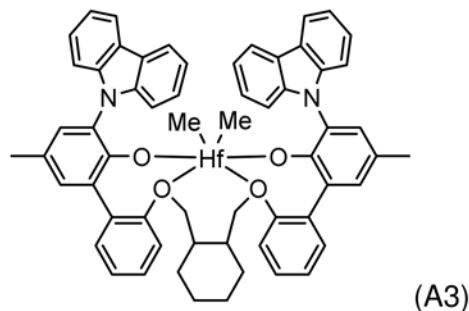
metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-di-il(6-piridin-2-di-il)metano)]háfnio dimetila] preparado de acordo com os ensinamentos dos documentos WO 03/40195 e WO 04/24740, bem como métodos conhecidos na técnica.



[0308] Procatalisador (A2): (E)-((2,6-diisopropilfenil)(2-metil-3-(octilimino)butan-2-il)amino)trimetil háfnio preparado de acordo com métodos conhecidos na técnica.

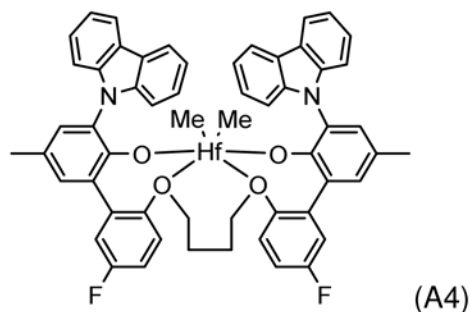


[0309] Procatalisador (A3): [[2',2'''-[1,2-ciclohexanodilbis(metileneoxi- κ O)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1'-bifenil]-2-olato- κ O]](2-)]dimetil háfnio preparado de acordo com métodos conhecidos na técnica.

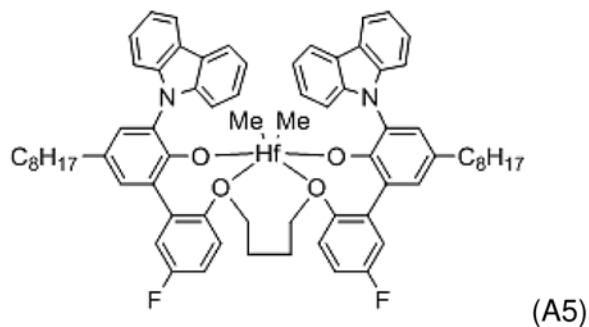


[0310] Procatalisador (A4): [[6',6'''-[1,4-butanodi-

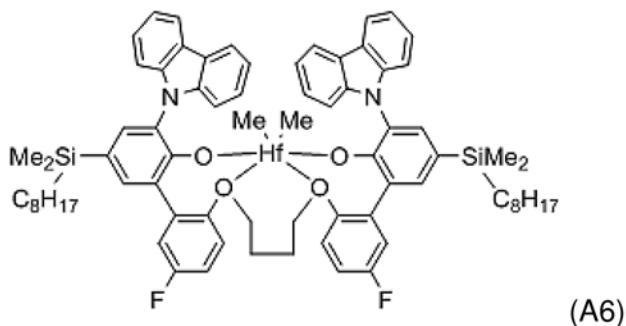
ilbis(oxi- κ O)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-metill-[1,1'-bifenil]-2-olato- κ O]](2-)]-dimetil háfnio preparado de acordo com métodos conhecidos na técnica.



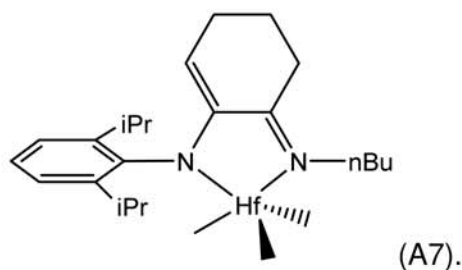
[0311] Procatalisador (A5): [[6',6'''-[1,4-butanedi-ilbis(oxi- κ O)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-octil-[1,1'-bifenil]-2-olato- κ O]](2-)]-dimetil háfnio preparado de acordo com os métodos conhecidos na técnica.



[0312] Procatalisador (A6): [[6',6'''-[1,4-butanedi-ilbis(oxi- κ O)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-(butildimetilsilil)-[1,1'-bifenil]-2-olato- κ O]](2-)]-dimetil háfnio preparado de acordo com os métodos conhecidos na técnica.

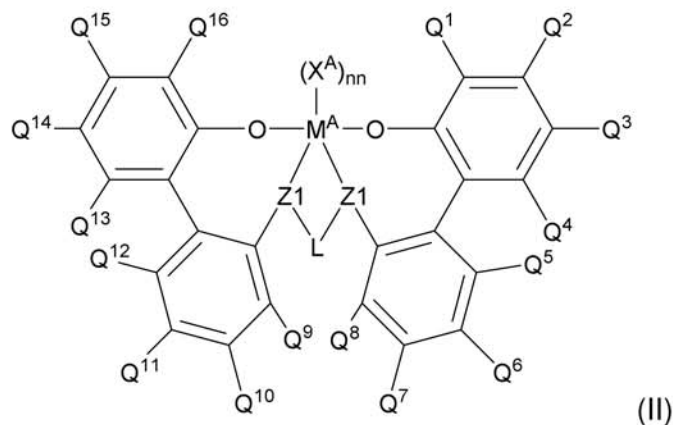


[0313] Catalisador (A7): (N-((6E)-6-(Butilimino-κN)-1-ciclo-hexen-1-il)-2,6-bis(1-metiletil)benzenaminato-κN) trimetil-háfio preparado de acordo com as revelações da WO2010/022228, bem como métodos conhecidos na técnica.



SEGUNDO PROCATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA (B)

[0314] O segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) da presente revelação compreende um complexo ligante-metal da Fórmula (II):



em que:

[0315] M^A é titânio, zircônio ou háfnio, sendo que cada um está independentemente em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; e

[0316] nn é um número inteiro de 0 a 3, e em que quando nn é 0, X^A está ausente; e

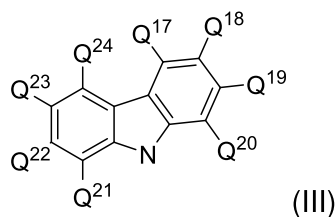
[0317] Cada X^A , independentemente, é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; ou dois X^A s são unidos para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; e

[0318] X^A e nn são escolhidos de modo que o complexo ligante-metal de fórmula (II) seja neutro no geral; e

[0319] Cada símbolo Z1 é independentemente, O, S, N(C₁-C₄₀)hidrocarbila ou P(C₁-C₄₀) hidrocarbila; e

[0320] L é (C₃-C₄₀)hidrocarbilenos ou (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos, em que o (C₃-C₄₀)hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de 3 átomos de carbono e 10 átomos de carbono que liga os átomos de Z1 na Fórmula (II) (ao qual L é ligado) e o (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos de carbono que liga os átomos de Z1 na Fórmula (II), em que cada um de 3 a 10 átomos da estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos de carbono do (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos é independentemente um átomo carbono ou heteroátomo, em que cada heteroátomo é independentemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^{C1})₂, Ge(R^{C1})₂, P(R^P), ou N(R^N), em que cada R^{C1} é independentemente (C₁-C₃₀)hidrocarbila, cada R^P é (C₁-C₃₀)hidrocarbila; e cada R^N é (C₁-C₃₀)hidrocarbila ou está ausente; e

[0321] Q¹, Q¹⁶ ou os dois compreendem a fórmula (III) e, de preferência, Q¹ e Q¹⁶ são iguais; e



[0322] Q¹⁻²⁴ são selecionados a partir do grupo que consiste em uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila, (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila, Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)-, átomo de

halogênio, átomo de hidrogênio e uma combinação dos mesmos;

[0323] Quando Q^{22} é H, então, Q^{19} é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e

[0324] Quando Q^{19} é H, então, Q^{22} é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e

[0325] De preferência, tanto Q^{22} quanto Q^{19} são uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0326] Quando Q^8 é H, então Q^9 é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)heterohidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou um átomo de halogênio; e quando Q^9 é H, então, Q^8 é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)heterohidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e

[0327] De modo preferencial, tanto Q^8 quanto Q^9 são uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0328] De modo opcional, dois ou mais grupos Q (dentre Q^{9-13} ou Q^{4-8}) pode ser combinados em estruturas em anel, sendo que tais estruturas em anel têm de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos

de hidrogênio;

[0329] Cada um dentre os grupos arila, heteroarila, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})^-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2^-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$, hidrocarbilenos e hetero-hidrocarbilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^{S} ; e

[0330] Cada R^{S} é independentemente um átomo de halogênio, uma substituição de polifluoro, substituição de perfluoro, $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ alquila não substituída, $\text{F}_3\text{C}-$, $\text{FCH}_2\text{O}-$, $\text{F}_2\text{HCO}-$, $\text{F}_3\text{CO}-$, $\text{R}_3\text{Si}-$, $\text{R}_3\text{Ge}-$, $\text{RO}-$, $\text{RS}-$, $\text{RS}(\text{O})-$, $\text{RS}(\text{O})_2-$, $\text{R}_2\text{P}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{NC}-$, $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$, $\text{ROC}(\text{O})-$, $\text{RC}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, ou $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})-$ ou dois dentre R^{S} são obtidos juntos para formar um $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ alquilenos insubstituído, sendo que R é independentemente uma $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ alquila insubstituída.

[0331] De modo opcional, dois ou mais grupos Q (dentre Q^{20-24}) pode ser combinados em estruturas em anel, sendo que tais estruturas em anel têm de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio;

[0332] Em determinadas modalidades, o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) é o catalisador em bloco/segmento duro (isto é, alto incorporador de comonômero) dos copolímeros de bloco de olefina da presente revelação.

[0333] Conforme mencionado anteriormente, a presente invenção emprega um ou mais complexos de ligantes metálicos de fórmula (II), que são no presente documento descritos com o uso de terminologia de grupo químico convencional. Quando usados para descrever determinados grupos químicos que contêm átomo de carbono, (por exemplo, $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ alquila), a expressão parentérica $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ pode ser representada pela forma “ (C_x-C_y) ”, o que significa que a versão não substituída do grupo químico compreende dentre um número x de átomos de carbono a um número y de átomos de carbono, em que cada x e y independentemente são um número inteiro conforme descrito

para o grupo químico. A versão substituída de R^s do grupo químico pode conter mais do que y átomos de carbono, dependendo da natureza de R^s . Desse modo, por exemplo, uma (C_1 - C_{40}) alquila não substituída contém de 1 a 40 átomos de carbono ($x=1$ e $y=40$). Quando o grupo químico é substituído por um ou mais substituintes de R^s que contêm átomos de carbono, o grupo químico (C_x - C_y) substituído pode compreender mais que o total de átomos de carbono y , isto é, o número total de átomos de carbono do grupo químico (C_x - C_y) substituído-substituinte(s) que contêm átomos de carbono é igual a y mais a soma do número de átomos de carbono em cada um do(s) substituinte(s) que contêm átomos de carbono. Qualquer átomo de um grupo químico que não seja especificado no presente documento é entendido como sendo um átomo de hidrogênio.

[0334] Em algumas modalidades, cada um dos grupos químicos (por exemplo, X^A , L, Q^{1-24} , etc) do complexo ligante-metal de fórmula (I) pode ser não substituído, isto é, pode ser definido sem o uso de um substituinte R^s , desde que as condições acima mencionadas sejam satisfeitas. Em outras modalidades, pelo menos um dos grupos químicos do complexo ligante-metal de fórmula (I) contém independentemente um ou mais dos substituintes R^s . De preferência, respondendo por todos os grupos químicos, não há mais que um total de 20 R^s , com mais preferência, no máximo um total de 10 R^s e, com ainda mais preferência, no máximo um total de 5 R^s no ligante metálico complexo de fórmula (II). Quando o composto contém dois ou mais substituintes R^s , cada R^s está independentemente ligado a um mesmo grupo ou diferente grupo químico substituído. Quando dois ou mais R^s estão ligados a um mesmo grupo químico, estes estão independentemente ligados a um átomo de carbono ou heteroátomo igual ou diferente no mesmo grupo químico até e incluindo a persubstituição do grupo químico.

[0335] O termo "persubstituição" significa que cada átomo de hidrogênio (H) ligado a um átomo de carbono ou heteroátomo de um grupo funcional ou composto não substituído correspondente, conforme for, é

substituído por um substituinte (por exemplo, R^S). O termo "polissubstituição" significa que cada um dos pelo menos dois, porém não todos, átomos de hidrogênio (H) ligados a átomos de carbono ou heteroátomos de um composto ou grupo funcional não substituído correspondente, conforme for, é substituído por um substituinte (por exemplo, R^S). Os substituintes (C₁-C₁₈) alquilenos e (C₁-C₈) alquilenos são especialmente úteis para a formação de grupos químicos substituídos que são análogos bicíclicos ou tricíclicos de grupos químicos não substituídos monocíclicos ou bicíclicos correspondentes.

[0336] Conforme usado no presente documento, o termo "(C₁-C₄₀)hidrocarbila" significa um radical de hidrocarboneto de 1 a 40 átomos de carbono e o termo "(C₁-C₄₀)hidrocarbilenos" significa um dirradical de hidrocarboneto de 1 a 40 átomos de carbono, nos quais cada radical hidrocarboneto e dirradical independentemente é aromático (6 átomos de carbono ou mais) ou não aromático, saturado ou insaturado, de cadeia reta ou cadeia ramificada, cíclico (incluindo monocíclico e policíclico, policíclico fundido e não fundido, incluindo bicíclico; de 3 átomos de carbono ou mais) ou acíclico ou uma combinação de dois ou mais dentre os mesmos; e cada radical hidrocarboneto dirradical é independentemente o igual ou diferente de um outro radical e dirradical de hidrocarboneto, respectivamente, e é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais R^S.

[0337] De preferência, uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila independentemente é um (C₁-C₄₀)alquila não substituída ou substituída, (C₃-C₄₀)cicloalquila, (C₃-C₂₀)cicloalquil-(C₁-C₂₀)alquilenos, (C₆-C₄₀)arila ou (C₆-C₂₀)aril-(C₁-C₂₀)alquilenos. Em algumas modalidades, cada um dos grupos de (C₁-C₄₀)hidrocarbila mencionados anteriormente tem independentemente um máximo de 20 átomos de carbono (isto é, (C₁-C₂₀)hidrocarbila) e outras modalidades, um máximo de 12 átomos de carbono.

[0338] Os termos "(C₁-C₄₀) alquila" e "(C₁-C₁₈)alquila" significa um radical hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada saturado de 1 a 40 átomos de carbono ou de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que é

não substituído ou substituído por um ou mais R^s. Os exemplos de (C₁-C₄₀) alquila não substituída são (C₁-C₂₀)alquila não substituída; (C₁-C₁₀)alquila não substituída; (C₁-C₅)alquila não substituída; metila; etila; 1-propila; 2-propila; 1-butila; 2-butila; 2-metilpropila; 1,1-dimetiletila; 1-pentila; 1-hexila; 1-heptila; 1-nonila e 1-decila. Exemplos de (C₁-C₄₀)alquila substituída são (C₁-C₂₀)alquila substituída, (C₁-C₁₀)alquila substituída, trifluorometila e (C₄₅)alquila. A (C₄₅)alquila é, por exemplo, um (C₂₇-C₄₀) alquila substituída com um R^s, que é uma (C₁₈-C₅) alquila, respectivamente. Em algumas modalidades, cada (C₁-C₅)alquila é independentemente metila, trifluorometila, etila, 1-propila, 1-metiletila ou 1,1-dimetiletila.

[0339] O termo "(C₆-C₄₀) arila" significa um radical de hidrocarboneto aromático, mono, bi ou tricíclico, não substituído ou substituído (por um ou mais R^s) de 6 a 40 átomos de carbono, dentre os quais pelo menos de 6 a 14 dos átomos de carbono são átomos de carbono de anel aromático e o radical mono, bi ou tricíclico compreende 1, 2 ou 3 anéis, respectivamente; em que o anel 1 é aromático e os anéis 2 ou 3 são independentemente fundidos ou não fundidos e pelo menos um dos 2 ou 3 anéis é aromático. Os exemplos de (C₆-C₄₀) arila não substituída são (C₆-C₂₀) arila não substituída, (C₆-C₁₈)arila não substituída; 2-(C₁-C₅)alquil-fenila; 2,4-bis(C₁-C₅)alquil-fenila; fenila; fluorenila; tetra-hidrofluorenila; indacenila; hexa-hidroindacenila; indenila; di-hidroindenila; naftila; tetra-hidronaftila e fenantreno. Exemplos de (C₆-C₄₀)arila substituída são (C₁-C₂₀)arila substituída; (C₆-C₁₈)arila substituída; 2,4-bis[(C₂₀)alquil]-fenila; polifluorofenila; pentafluorofenila e fluoren-9-ona-1-ila.

[0340] O termo "(C₃-C₄₀)cicloalquila" significa um radical de hidrocarboneto cíclico saturado de 3 a 40 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^s. Outros grupos cicloalquila (por exemplo, (C₃-C₁₂)alquila) são definidos de maneira análoga. Os exemplos de (C₃-C₄₀) cicloalquila são (C₃-C₂₀) cicloalquila não substituída, (C₃-C₁₀)cicloalquila, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclo-octila, ciclononila e ciclodecila não substituída. Os exemplos de

(C₃-C₄₀)cicloalquila substituída são (C₃-C₂₀)cicloalquila substituída, (C₃-C₁₀)cicloalquila substituída, ciclopentanon-2-ila e 1-fluorociclo-hexila.

[0341] Os exemplos de (C₁-C₄₀)hidrocarbilenos são (C₆-C₄₀) arileno não substituído ou substituído, (C₃-C₄₀)cicloalquileno e (C₁-C₄₀)alquileno (por exemplo, (C₁-C₂₀)alquileno). Em algumas modalidades, os dirradicais são um mesmo átomo de carbono (por exemplo, -CH₂-) ou em átomos de carbono adjacentes (isto é, 1,2-dirradicais), ou são separados por um, dois, ou mais átomos de carbono mais intervenientes (por exemplo, 1,3-dirradicais, 1,4-dirradicais, etc.). É preferencial um 1,2-, 1,3-, 1,4- ou um alfa, ômega-birradical, e com mais preferência um 1,2-birradical. O alfa, ômega-birradical é um birradical que tem espaçamento máximo de cadeia principal de carbono entre os carbonos radicais. Mais preferencial é uma versão 1,2-birradical, 1,3-birradical ou 1,4-birradical de (C₆-C₁₈) arileno, (C₃-C₂₀) cicloalquileno ou (C₂-C₂₀) alquileno.

[0342] O termo “(C₁-C₄₀)alquileno” significa uma cadeia reta saturada ou dirradical de cadeia ramificada (isto é, os radicais não estão em átomos de anel) de 1 a 40 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. Os exemplos de (C₁-C₄₀)alquileno não substituído são (C₁-C₂₀)alquileno não substituídos, incluindo 1,2-(C₂-C₁₀)alquileno não substituído; 1,3-(C₃-C₁₀)alquileno; 1,4-(C₄-C₁₀)alquileno; -CH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, $-\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\text{CH}}\text{CH}_3$, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈- e -(CH₂)₄C(H)(CH₃)-. Os exemplos de (C₁-C₄₀)alquileno substituído são (C₁-C₂₀)alquileno substituídos, -CF₂-, -C(O)- e -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (isto é, um 1,20-eicosileno normal substituído por 6,6-dimetil). Uma vez que, conforme mencionado anteriormente, dois R^S podem ser considerados em combinação para formar um grupo (C₁-C₄₀)alquileno, exemplos de (C₁-C₄₀)alquileno substituído incluem 1,2-bis (metileno)ciclopentano; 1,2-bis(metileno)ciclohexano; 2,3-bis(metileno)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano; e 2,3-bis(metileno)biciclo[2.2.2]octano.

[0343] O termo "(C₃-C₄₀)cicloalquileno" significa um dirradical cíclico (isto é, os radicais estão nos átomos de anel) de 3 a 40 átomos de carbono que é não substituído ou substituído por um ou mais R^S. Os exemplos de cicloalquileno (C₃-C₄₀) não substituído são 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno e 1,2-ciclo-hexileno. Os exemplos de (C₃-C₄₀)cicloalquileno substituído são 2-oxo-1,3-ciclopropileno e 1,2-dimetil-1,2-ciclo-hexileno.

[0344] O termo "(C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila" significa um radical de hetero-hidrocarbono de 1 a 40 átomos de carbono e o termo "(C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos" significa um birradical de hetero-hidrocarbono de 1 a 40 átomos de carbono, e cada hetero-hidrocarbono tem independentemente um ou mais heteroátomos O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^{C1})₂; Ge(R^{C1})₂; P(R^P); e N(R^N), em que cada R^{C1} é independentemente (C₁-C₁₈)hidrocarbila não substituída, cada R^P é (C₁-C₁₈)hidrocarbila não substituída; e cada R^N é (C₁-C₁₈)hidrocarbila não substituída ou ausente (por exemplo, ausente quando N compreende -N= ou tri-carbono substituído N). O radical hetero-hidrocarboneto e cada um dos birradicais hetero-hidrocarbonetos está independentemente em um átomo de carbono ou heteroátomo do mesmo e, na maioria das modalidades, o mesmo está em um átomo de carbono quando ligado a um heteroátomo na fórmula (I) ou a um heteroátomo de outra hetero-hidrocarbila ou hetero-hidrocarbilenos. Cada (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila e (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos independentemente é não substituído ou substituído (por um ou mais R^S), aromático ou não aromático, saturado ou insaturado, de cadeia reta ou ramificada, cíclico (incluindo mono e policíclico, fundido e não fundido) ou acíclico ou uma combinação de dois ou mais dos mesmos; e cada um é respectivamente o mesmo ou diferente do outro.

[0345] De preferência, a (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila é independentemente (C₁-C₄₀)heteroalquila não substituída ou substituída, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-S-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-S(O)-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-S(O)₂-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-Si(R^C)₂-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-Ge(R^C)₂-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-N(R^N)-, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo-

$P(R^P)$ -, (C_2-C_{40}) heterocicloalquila, (C_2-C_{19}) heterocicloalquil- (C_1-C_{20}) alquilenos, (C_3-C_{20}) cicloalquil- (C_1-C_{19}) heteroalquilenos, (C_2-C_{19}) heterocicloalquil- (C_1-C_{20}) heteroalquilenos, (C_1-C_{40}) heteroarila, (C_1-C_{19}) heteroaril- (C_1-C_{20}) alquilenos, (C_6-C_{20}) aril- (C_1-C_{19}) heteroalquilenos ou (C_1-C_{19}) heteroaril- (C_1-C_{20}) heteroalquilenos. O termo "heteroarila (C_4-C_{40})" significa um radical hidrocarboneto heteroaromático mono, bi ou tricíclico não substituído ou substituído (por um ou mais R^S) de 1 a 40 átomos de carbono totais e de 1 a 4 heteroátomos, e o radical mono, bi ou tricíclico compreende 1, 2 ou 3 anéis, respectivamente, em que os 2 ou 3 anéis são independentemente fundidos ou não fundidos e pelo menos um dos 2 ou 3 anéis é heteroaromático. Outros grupos heteroarila (por exemplo, (C_4-C_{12}) heteroarila) são definidos de maneira análoga. O radical hidrocarboneto heteroaromático monocíclico é um anel de 5 membros ou 6 membros. O anel de 5 membros tem de 1 a 4 átomos de carbono e de 4 a 1 heteroátomos, respectivamente, em que cada heteroátomo é O, S, N ou P. Os exemplos de radical hidrocarboneto heteroaromático de anel de 5 membros são pirrol-1-ila; pirrol-2-ila; furan-3-ila; tiofen-2-ila; pirazol-1-ila; isoxazol-2-ila; isotiazol-5-ila; imidazol-2-ila; oxazol-4-ila; tiazol-2-ila; 1,2,4-triazol-1-ila; 1,3,4-oxadiazol-2-ila; 1,3,4-tiadiazol-2-ila; tetrazol-1-ila; tetrazol-2-ila e tetrazol-5-ila. O anel de 6 membros tem 4 ou 5 átomos de carbono e 2 ou 1 heteroátomos, sendo os heteroátomos N ou P e, de preferência, N. Exemplos de radical hidrocarboneto heteroaromático de anel de 6 membros são piridina-2-ila; pirimidin-2-ila e pirazin-2-ila. O radical hidrocarboneto heteroaromático bicíclico pode ser um sistema de anel 5,6 ou 6,6 fundido. Os exemplos do radical hidrocarboneto heteroaromático bicíclico de sistema de anel 5,6 fundido são indol-1-ila; e benzimidazol-1-ila. Os exemplos do radical hidrocarboneto heteroaromático bicíclico de sistema de anel 6,6 fundido são quinolin-2-ila; e isoquinolin-1-ila. O radical hidrocarboneto heteroaromático tricíclico é um sistema de anel 5,6,5 fundido; 5,6,6-; 6,5,6-; ou 6,6,6. Um exemplo do sistema de anel 5,6,5 é 1,7- hidropirrol[3,2-*f*]indol-1-ila. Um exemplo do sistema fundido de anel 5,6,6 é 1H-benzo[*f*]indol-1-ila. Um exemplo do sistema de anel 6,5,6

fundido é 9*H*-carbazol-9-ila. Um exemplo do sistema de anel 6,5,6 fundido é 9*H*-carbazol-9-ila. Um exemplo do sistema de anel 6,6,6 fundido é acridin-9-ila.

[0346] Em algumas modalidades, a (C₄-C₄₀)heteroarila é 2,7-dissubstituído ou carbazolila ou carbazolila 3,6-disubstituída, em que cada R^S é independentemente fenila, metila, etila, isopropila, ou terc-butila, 2,7-di(terciária-butil)-carbazolila, 3,6-di(terc-butil)-carbazolila, 2,7-di(terciária-octil)-carbazolila, 3,6-di(terciária-octil)-carbazolila, 2,7-difenilcarbazolila, 3,6-difenilcarbazolila, 2,7-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolila ou 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolila.

[0347] Os grupos heteroalquila e heteroalquilenos acima mencionados são radicais ou dirradicais de cadeia reta ou ramificada saturada, respectivamente, que contêm (C₁-C₄₀) átomos de carbono, ou menos átomos de carbono e um ou mais dos heteroátomos de Si(R^{C1})₂, Ge(R^{C1})₂, P(R^P), N(R^N), N, O, S, S(O) e S(O)₂, conforme definido acima, em que cada um dos grupos heteroalquila e heteroalquilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais R^S.

[0348] Exemplos de (C₂-C₄₀)heterocicloalquila são (C₂-C₂₀)heterocicloalquila não substituída, (C₂-C₁₀)heterocicloalquila não substituída, aziridin-1-ila, oxetan-2-ila, tetra-hidrofuran-3-ila, pirrolidin-1-ila, tetra-hidrotiofen-S, S-di-ido-2-ila, morfolin-4-ila, 1,4-dioxan-2-ila, hexa-hidroazepin-4-ila, 3-oxa-ciclo-octila, 5-tio-ciclononila e 2-aza-ciclododecila.

[0349] O termo "átomo de halogênio" significa um rádio de átomo de flúor (F), um átomo de cloro (Cl), um átomo de bromo (Br) ou um átomo de iodo (I). De preferência, cada átomo de halogênio é independentemente o radical Br, F ou Cl e, com mais preferência, o radical F ou Cl. O termo "haleto" significa ânion de flúor (F⁻), cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻) ou iodeto (I⁻).

[0350] Salvo indicação em contrário no presente documento, o termo "heteroátomo" significa O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^{C1})₂, Ge(R^{C1})₂, P(R^P) ou N(R^N), em que independentemente cada R^{C1} é hidrocarbila

não substituída (C_1-C_{18}), cada R^P é hidrocarbíl não substituído (C_1-C_{18}); e cada R^N é hidrocarbíl (C_1-C_{18}) não substituído ou ausente (ausente quando N compreende $-N=$). De preferência, não há átomo de germânio (Ge) no composto ou complexo da invenção.

[0351] Não existem ligações O-O, S-S ou O-S, além das ligações O-S em um grupo funcional dirradical $S(O)$ ou $S(O)_2$, nos catalisadores de polimerização das fórmulas III. Com mais preferência, não há ligações O-O, N-N, P-P, N-P, S-S ou O-S, além das ligações O-S em um grupo funcional di-radical $S(O)$ ou $S(O)_2$, nos catalisadores de polimerização da fórmula (II).

[0352] O termo "saturado" significa falta de ligações duplas carbono-carbono, ligações triplas carbono-carbono e (em grupos que contêm heteroátomos) ligações duplas de carbono-nitrogênio, carbono-fósforo e carbono-silício. Quando um grupo químico saturado é substituído por um ou mais substituintes R^S , uma ou mais ligações duplas e/ou ligações triplas, opcionalmente podem ou não estar presentes nos substituintes R^S . O termo "insaturado" significa conter uma ou mais ligações duplas de carbono-carbono, ligações triplas de carbono-carbono e (em grupos que contêm heteroátomos) ligações duplas carbono-nitrogênio, carbono-fósforo e carbono-silício, sem incluir quaisquer ligações duplas que possam estar presentes nos substituintes R^S , caso haja, ou em anéis (hetero) aromáticos, caso haja.

[0353] M^A é titânio, zircônio ou háfnio. Em uma modalidade, M^A é zircônio ou háfnio e em outra modalidade M^A é háfnio. Em algumas modalidades, M^A está em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4. X é 0, 1, 2 ou 3; Cada X^A , independentemente, é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; ou dois X^A s são unidos para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico. X^A e nn são escolhidos de modo que o complexo ligante-metal de fórmula (II) seja neutro no geral. Em algumas modalidades, cada X^A é independentemente o ligante monodentado. Em uma modalidade, quando há dois ou mais ligantes

monodentados X^A , cada X^A é o mesmo. Em algumas modalidades, o ligante monodentado é o ligante monoaniônico. O ligante monoaniônico tem um estado de oxidação formal líquido de -1. Cada ligante monoaniônico pode independentemente ser hidreto, carbânion de (C_1-C_{40}) hidrocarbila, carbânion de (C_1-C_{40}) heterocarbila, haleto, nitrato, carbonato, fosfato, borato, boro-hidreto, sulfato, $HC(O)O^-$, (RO^-) alcóxido ou arilóxido, (C_1-C_{40}) hidrocarbilo $C(O)O^-$, $HC(O)N(H)-$, (C_1-C_{40}) hidrocarbilo $C(O)N(H)-$, (C_1-C_{40}) hidrocarbilo $C(O)N((C_1-C_{20})$ hidrocarbilo)-, $R^K R^L B^-$, $R^K R^L N^-$, $R^K O$, $R^K S^-$, $R^K R^L P^-$ ou $R^M R^K R^L Si^-$, em que cada R^K , R^L e R^M representa, independentemente, hidrogênio, (C_1-C_{40}) hidrocarbila ou (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbila, ou R^K e R^L são tomados em combinação para formar um grupo (C_2-C_{40}) hidrocarbilenos ou (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbilenos e R^M é conforme definido acima.

[0354] Em algumas modalidades, pelo menos um ligante monodentado de X^A é independentemente o ligante neutro. Na modalidade específica, o ligante neutro é um grupo de base de Lewis neutra que é $R^X N R^K R^L$, $R^K O R^L$, $R^K S R^L$ ou $R^X P R^K R^L$, em que cada R^X é independentemente hidrogênio, (C_1-C_{40}) hidrocarbila, $[(C_1-C_{10})$ hidrocarbila] $_3 Si[(C_1-C_{10})$ hidrocarbila] $_3 Si(C_1-C_{10})$ hidrocarbila, ou (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbila e cada R^K e R^L é independentemente conforme definido acima.

[0355] Em algumas modalidades, cada X^A é um ligante monodentado que representa, independentemente, um átomo de halogênio, (C_1-C_{20}) hidrocarbila não substituída, (C_1-C_{20}) hidrocarbilo $C(O)O^-$, ou $R^K R^L N^-$, em que cada R^K e R^L independentemente é uma (C_1-C_{20}) hidrocarbila não substituída. Em algumas modalidades, cada ligante monodentado X^A é um átomo de cloro, (C_1-C_{10}) hidrocarbila (por exemplo, (C_1-C_6) alquila ou benzila), (C_1-C_{10}) hidrocarbilo $C(O)O^-$ não substituída, ou $R^K R^L N^-$, em que cada R^K e R^L é, independentemente, uma (C_1-C_{10}) hidrocarbila não substituída.

[0356] Em algumas modalidades, existem pelo menos dois X^A e os dois X^A são considerados em combinação para formar o ligante bidentado. Em outra modalidade, o ligante bidentado é um ligante bidentado

neutro. Em uma modalidade, o ligante bidentado neutro é um dieno de fórmula $(R^{D1})_2C=C(R^{D1})-C(R^{D1})=C(R^{D1})_2$, em que cada R^{D1} independentemente é H, alquila (C_1-C_6) não substituída, fenila ou naftila. Em algumas modalidades, o ligante bidentado é um ligante monoaniônico (base de Lewis). O ligante monoaniônico-mono(base de Lewis) pode ser um 1,3-dionato de fórmula (D): $R^{E1}-C(O^-)=CH-C(=O)-R^{E1}$ (D), em que cada R^{E1} independentemente, é H, alquila (C_1-C_6)alquila, fenila ou naftila. Em algumas modalidades, o ligante bidentado é um ligante dianiônico. O ligante dianiônico tem um estado de oxidação formal líquido de -2. Em uma modalidade, cada ligante dianiônico representa, independentemente, carbonato, oxalato (isto é, $-O_2CC(O)O^-$), dicarbânion de (C_2-C_{40})hidrocarbilenos, dicarbânion de (C_1-C_{40})hetero-hidrocarbilenos, fosfato ou sulfato.

[0357] Conforme mencionado anteriormente, número e carga (neutra, monoaniônica, dianiônica) de X^A são selecionados dependendo do estado de oxidação formal de M^A , de tal modo que os catalisadores de polimerização de fórmula III sejam, globalmente, neutros.

[0358] Em algumas modalidades, cada X^A é o mesmo, em que cada X^A é metila; etila; 1-propila; 2-propila; 1-butila; 2,2, -dimetilpropila; trimetilsililmetila; fenila; benzila; ou cloro. Em algumas modalidades n é 2 e cada X^A é o mesmo.

[0359] Em alguns casos, pelo menos dois X^A são diferentes. Em outras modalidades, n é 2 e cada X^A é um diferente de metila; etila; 1-propila; 2-propila; 1-butila; 2,2-dimetilpropila; trimetilsililmetila; fenila; benzila e cloro.

[0360] O número inteiro nn indica o número de X^A . Em uma modalidade, n é 2 ou 3 e pelo menos dois X^A são independentemente ligantes monodentados monoaniônicos e um terceiro X^A , caso esteja presente, é um ligante monodentado neutro. Em algumas modalidades n é 2 em dois X^A são tomados em combinação para formar um ligante bidentado. Em algumas modalidades, o ligante bidentado é 2,2-dimetil-2-silapropano-1,3-di-ila ou 1,3-

butadieno.

[0361] Cada Z1 é independentemente, O, S, N(C₁-C₄₀)hidrocarbila ou P(C₁-C₄₀) hidrocarbila. Em algumas modalidades, cada Z1 é diferente. Em algumas modalidades, um Z1 é O e um Z1 é NCH₃. Em algumas modalidades, um Z1 é O e um Z1 é S. Em algumas modalidades, um Z1 é S e um Z1 é N (C₁-C₄₀)hidrocarbila (por exemplo, NCH₃). Em algumas modalidades, cada Z1 é o mesmo. Em algumas modalidades, cada Z1 é O. Em algumas modalidades, cada Z1 é S. Em algumas modalidades, cada Z1 é N(C₁-C₄₀)hidrocarbila (por exemplo, NCH₃). Em algumas modalidades, pelo menos uma, e em algumas modalidades, cada Z1 é P(C₁-C₄₀)hidrocarbila (por exemplo, PCH₃).

[0362] L é hidrocarbilenos (C₃-C₄₀) ou (3 a 40 átomos, em que esse átomo não é H) hetero-hidrocarbilenos, em que o hidrocarbilenos (C₃-C₄₀) possui uma porção que compreende uma ligação principal do átomo de 3 a 10 átomos de carbono os átomos Z1 na fórmula (II) (à qual L está ligado) e o (3 a 40 átomos, em que esse átomo não é H) hetero-hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma espinha dorsal do ligante de 3 átomos a 10 átomos que liga os átomos de Z1 na fórmula (II), em que cada um dos 3 a 10 átomos da espinha dorsal do ligante de 3 a 10 átomos do (3 a 40 átomos, em que esse atm não é H) hetero-hidrocarbilenos é independentemente um átomo ou heteroátomo de carbono, em que cada heteroátomo é independentemente C(R^{C1})₂, O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^{C1})₂, Ge(R^{C1})₂, P(R^P) ou N(R^N), em que, independentemente, cada R^{C1} é (C₁-C₃₀) hidrocarbila, cada R^P é (C₁-C₃₀) hidrocarbila; e cada R^N é (C₁-C₃₀) hidrocarbila ou ausente. Em algumas modalidades L é o (C₃-C₄₀)hidrocarbilenos. De preferência, a porção acima mencionada que compreende um esqueleto ligante de átomo de 3 a 10 átomos de carbono do (C₃-C₄₀)hidrocarbilenos de L compreende um átomo de 3 a 10 átomos de carbono e, com mais preferência, um átomo de 3 carbonos ou 4 estrutura principal do ligante de átomo de carbono que liga os átomos de Z1 na fórmula (II) à qual L está ligado. Em algumas modalidades, L compreende a estrutura principal de

ligante de 3 átomos de carbono (por exemplo, L é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; 1,3-ciclopentano-di-ila; ou 1,3-ciclo-hexano-di-ila. Em algumas modalidades, L compreende a estrutura principal d eligante de 4 átomos de carbono (por exemplo, L é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$; 1,2-bis(metileno)ciclo-hexano; ou 2,3-bis(metileno)-biciclo[2.2.2]octano). Em algumas modalidades, L compreende a estrutura principal de ligante de 5 átomos de carbono (por exemplo, L é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou 1,3-bis(metileno)ciclo-hexano). Em algumas modalidades, L compreende a estrutura principal ligante de 6 átomos de carbono (por exemplo, L é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou 1,2-bis(etileno)ciclo-hexano).

[0363] Em algumas modalidades, L é o $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ hidrocarbilenos e o $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ hidrocarbilenos de L é um $(\text{C}_3\text{-C}_{12})$ hidrocarbilenos e, com mais preferência, $(\text{C}_3\text{-C}_8)$ hidrocarbilenos. Em algumas modalidades, o $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ hidrocarbilenos é um $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ alquilenos não substituído. Em algumas modalidades, o $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ hidrocarbilenos é um $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ alquilenos substituído. Em algumas modalidades, o $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ hidrocarbilenos é um $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ cicloalquilenos não substituído ou $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ cicloalquilenos substituído, em que cada substituinte é independentemente R^{S} , em que, de preferência, o R^{S} é independentemente $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alquila.

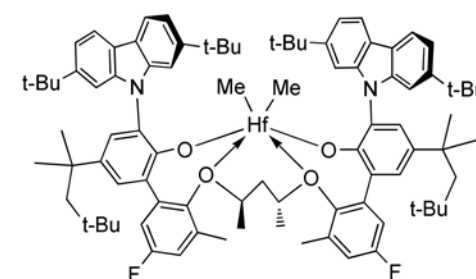
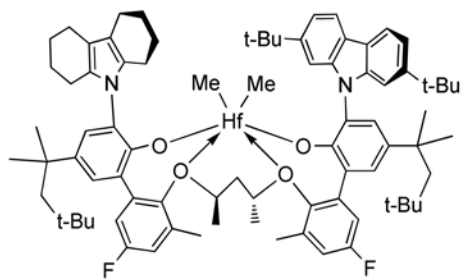
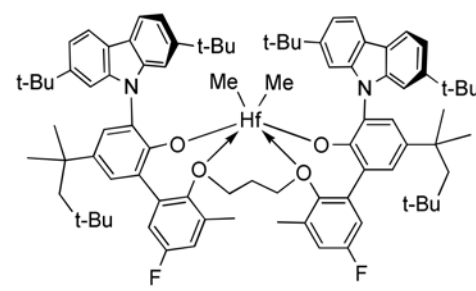
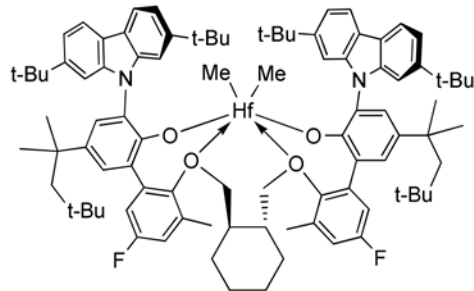
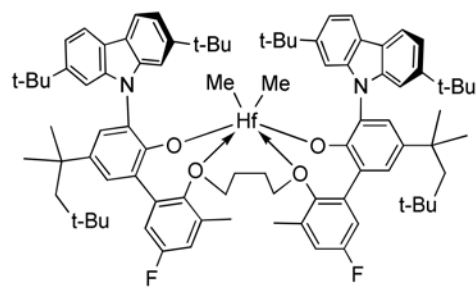
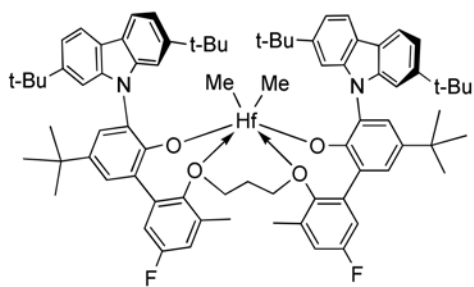
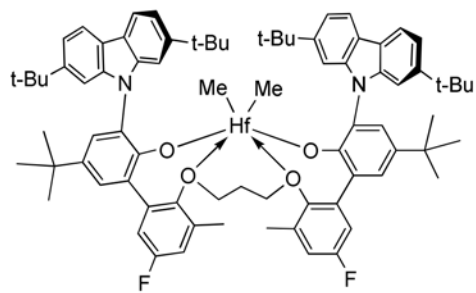
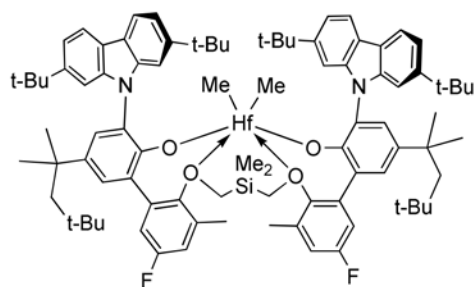
[0364] Em algumas modalidades, L é o $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ alquilenos insusubstituído, e em algumas outras modalidades, L é um $(\text{C}_3\text{-C}_{40})$ alquilenos acíclicos não substituído, e com ainda mais preferência, o $(\text{C}_2\text{-C}_{40})$ alquilenos acíclicos não substituído é, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, cis $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, trans $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$. Em algumas modalidades, L é trans-1,2-bis(metileno)ciclopentano, cis-1,2-bis(metileno)ciclopentano, trans-1,2-bis(metileno)ciclo-hexano, ou cis-

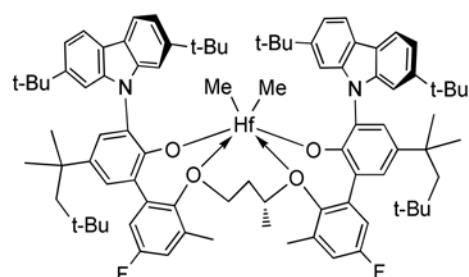
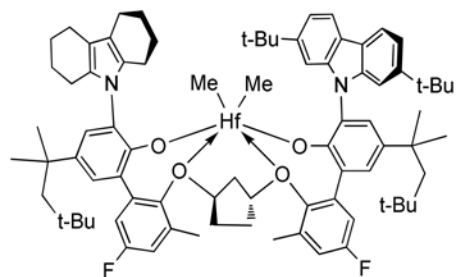
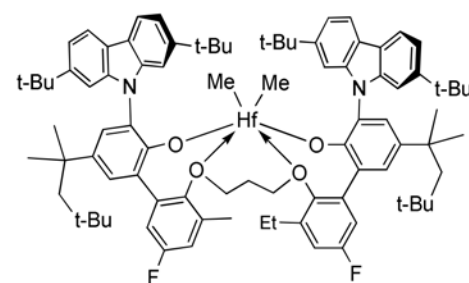
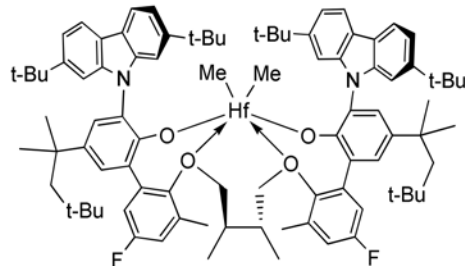
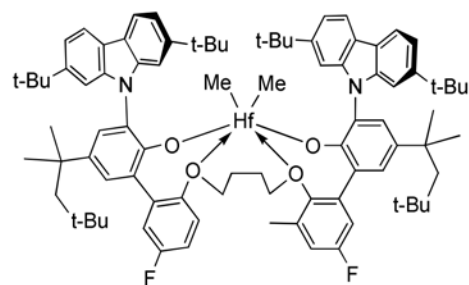
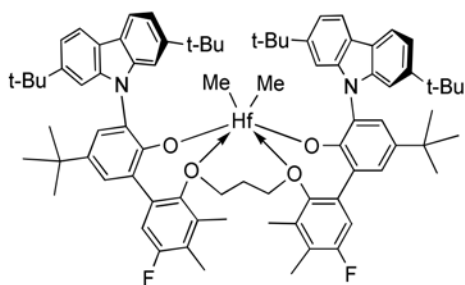
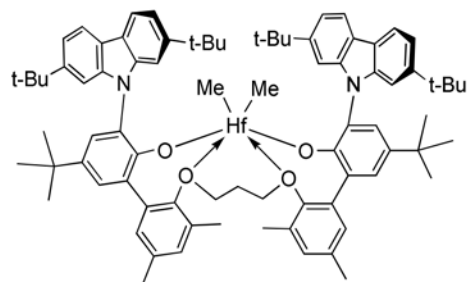
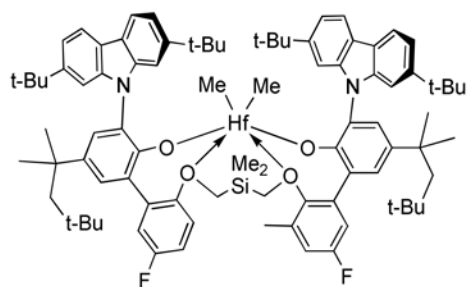
1,2-bis(metileno)ciclo-hexano. Em algumas modalidades, o (C₁-C₄₀)alquilenos substituído por (C₁-C₄₀)alquilenos é exo-2,3-bis(metileno)biciclo[2.2.2]octano ou exo-2,3-bis(metileno)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano. Em algumas modalidades, L é o (C₃-C₄₀)cicloalquilenos não substituído, e em algumas outras modalidades, L é cis-1,3-ciclopentano-di-ila ou cis-1,3-ciclo-hexano-di-ila. Em algumas modalidades, L é o (C₃-C₄₀)cicloalquilenos substituído e, com mais preferência, L é um (C₃-C₄₀)cicloalquilenos substituído por (C₁-C₄₀)alquilenos, e em algumas outras modalidades, L é o (C₃-C₄₀)cicloalquilenos substituído por (C₁-C₄₀)alquilenos que é exo-biciclo[2.2.2]octan-2,3-di-ila.

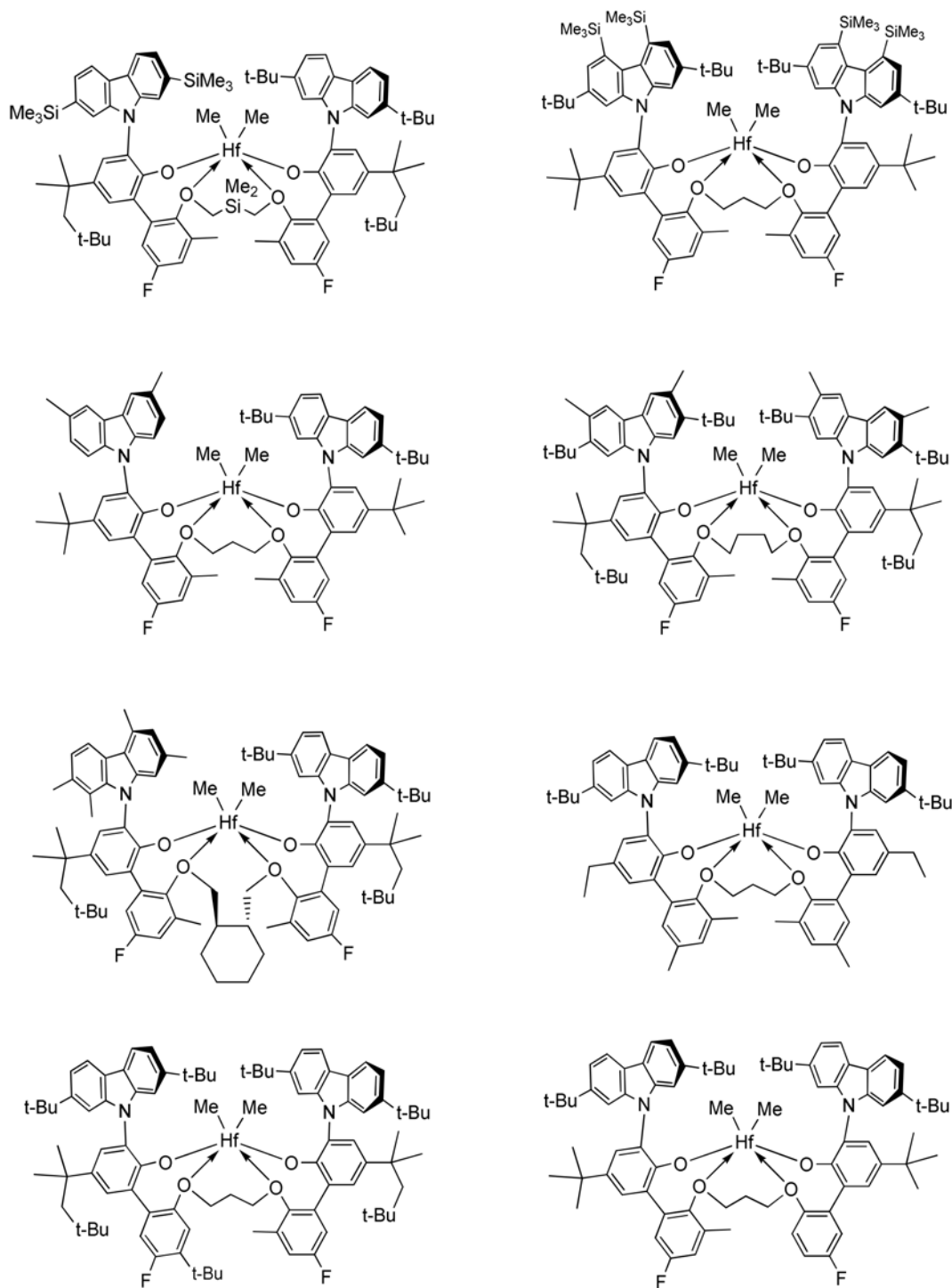
[0365] Em algumas modalidades, L é o (3 a 40 átomos)hetero-hidrocarbilenos. Em algumas modalidades, a porção mencionada acima que compreende uma estrutura principal de ligante de 3 a 6 átomos do (a to 40 átomos)hetero-hidrocarbilenos de L compreendem uma estrutura principal de ligante de 3 átomos e 5 átomos, e em algumas outras modalidades, uma estrutura principal de ligante de 3 átomos e 4 átomos que ligam os átomos de Z1 na formula (II) à qual L é ligado. Em algumas modalidades, L compreende a estrutura principal de ligante de 3 átomos (por exemplo, L é -CH₂CH₂CH(OCH₃)-, -CH₂Si(CH₃)₂CH₂- ou -CH₂Ge(CH₃)₂CH₂-). O “-CH₂Si(CH₃)₂CH₂-” pode ser denominado no presente documento de 1,3-birradical of 2,2-dimetil-2-silapropano. Em algumas modalidades, L compreende uma estrutura principal de ligante de 4 átomos (por exemplo, L é -CH₂CH₂OCH₂- ou -CH₂P(CH₃)CH₂CH₂-). Em algumas modalidades, L compreende a estrutura principal de ligante de 5 átomos (por exemplo, L é -CH₂CH₂OCH₂CH₂- ou -CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂-). Em algumas modalidades, L compreende a estrutura principal de ligante de 6 átomos (por exemplo, L is -CH₂CH₂C(OCH₃)₂-CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂S(O)₂CH₂CH₂-, ou -CH₂CH₂S(O)CH₂CH₂CH₂-). Em algumas modalidades, cada um dentre os 3 a 6 átomos da estrutura principal de ligante de 3 a de 6 átomos é um átomo de carbono. Em algumas modalidades, pelo menos um heteroátomo é o C(R^{C1})₂. Em algumas modalidades, pelo menos um heteroátomo é o Si(R^{C1})₂. Em

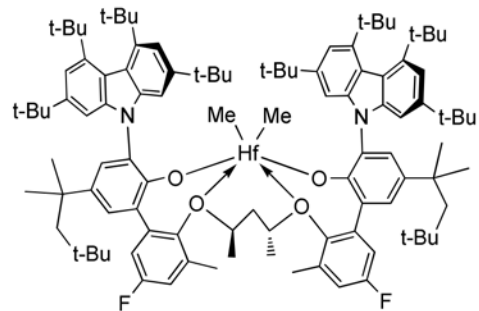
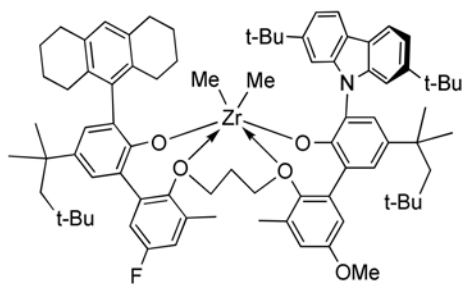
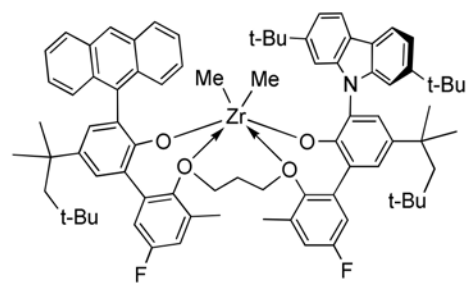
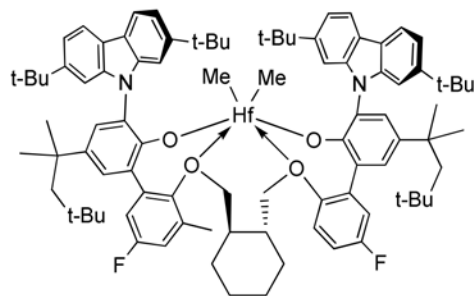
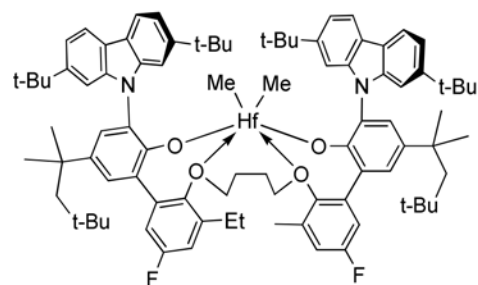
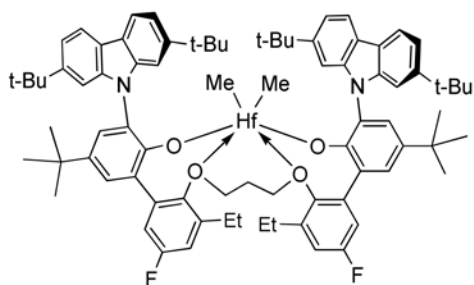
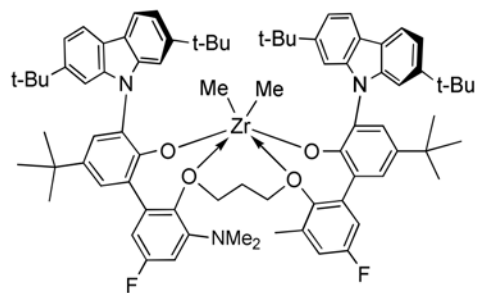
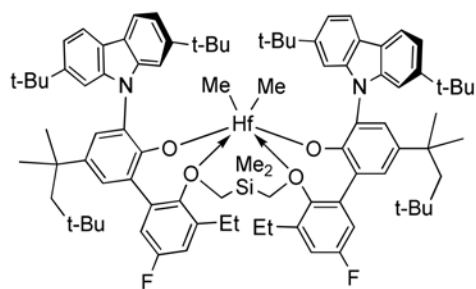
algumas modalidades, pelo menos um heteroátomo é o O. Em algumas modalidades, pelo menos um heteroátomo é o N(R^N). Em algumas modalidades, não há ligações O-O, S-S ou O-S, diferente das ligações de O-S no grupo funcional S(O) ou S(O)₂ birradical, em -Z1-L-Z1-. Em algumas outras modalidades, não há ligações O-O, N-N, P-P, N-P, S-S ou O-S, diferentes de ligações O-S em um grupo funcional birradical S(O) ou S(O)₂, em -Z1-L-Z1-. Em algumas modalidades, os (3 a 40 átomos)hetero-hidrocarbilenos é (3 a 11 átomos, excluindo H)hetero-hidrocarbilenos, e em algumas outras modalidades (3 a 7 átomos)hetero-hidrocarbilenos. Em algumas modalidades, o (3 a 7 átomos)hetero-hidrocarbilenos de L é -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-; -CH₂CH₂Si(CH₃)₂CH₂-; ou CH₂Si(CH₃)₂CH₂CH₂-. Em algumas modalidades, o (C₁-C₇)hetero-hidrocarbilenos de L é -CH₂Si(CH₃)₂CH₂-, -CH₂Si(CH₂CH₃)₂CH₂-, -CH₂Si(isopropil)₂CH₂-, -CH₂Si(tetrametileno)CH₂-, ou -CH₂Si(pentametileno)CH₂-. O -CH₂Si(tetrametileno)CH₂- é denominado 1-silaciclopentan-1,1-dimetileno. O -CH₂Si(pentametileno)CH₂- é denominado 1-silaciclo-hexan-1,1-dimetileno.

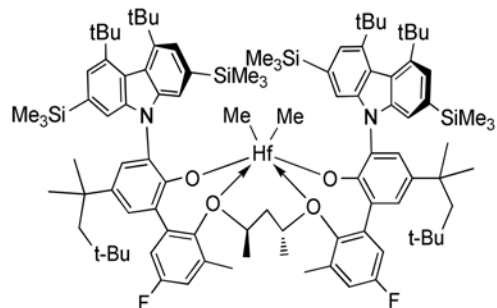
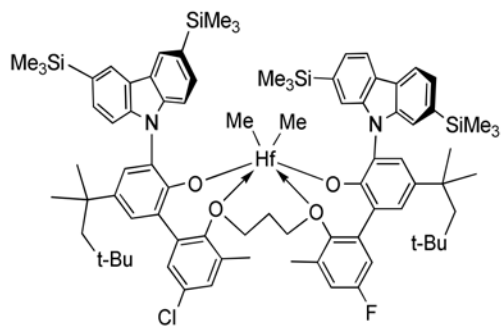
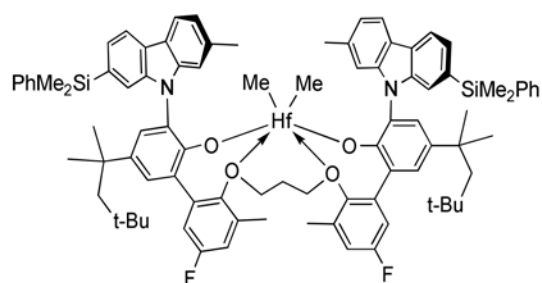
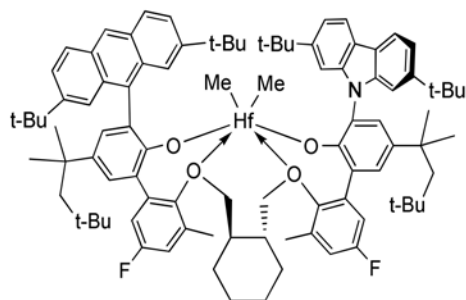
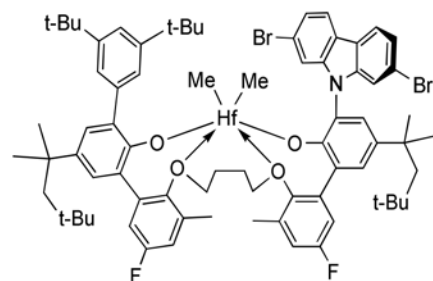
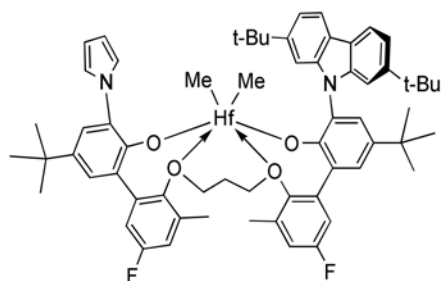
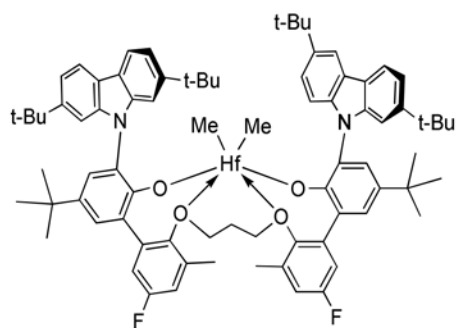
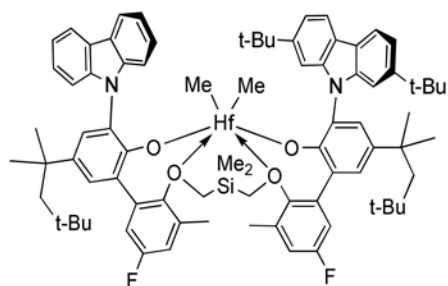
[0366] Em algumas modalidades, o complexo ligante-metal de fórmula (II) é um complexo ligante-metal de qualquer uma das seguintes fórmulas:

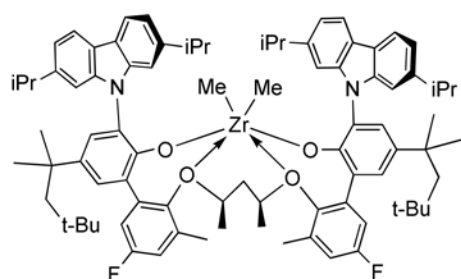
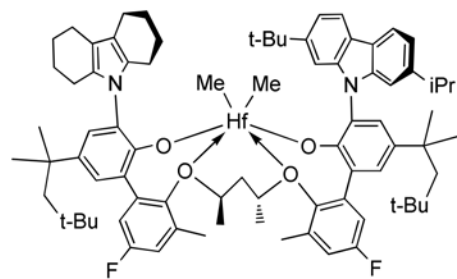
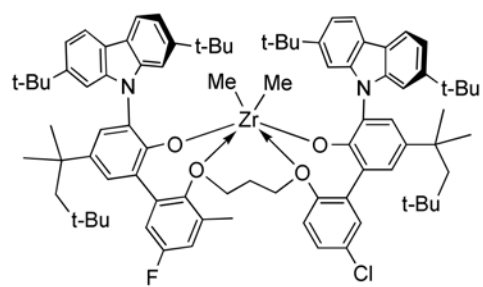
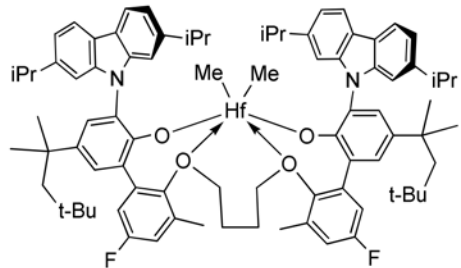
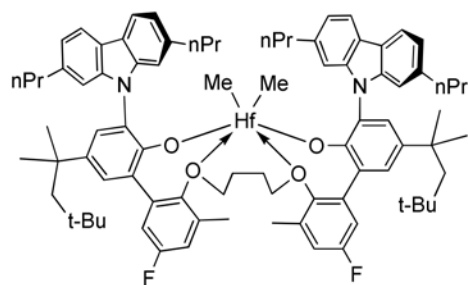
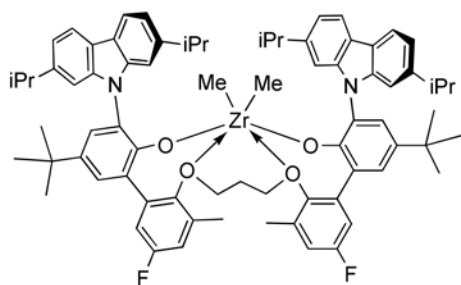
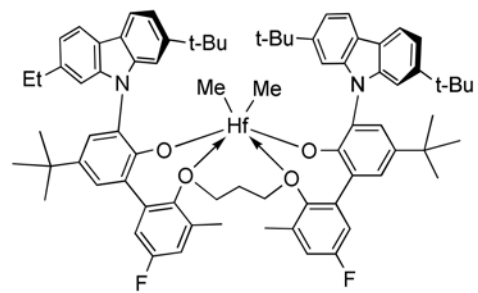
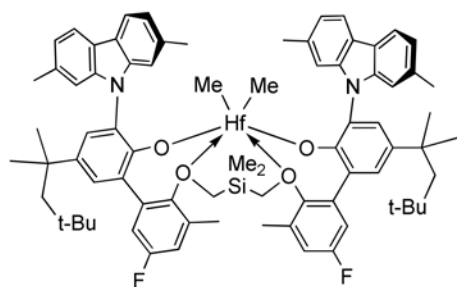


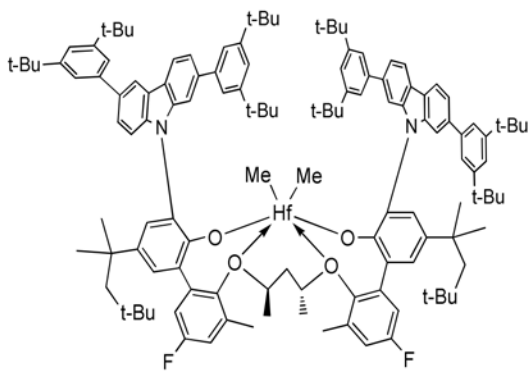
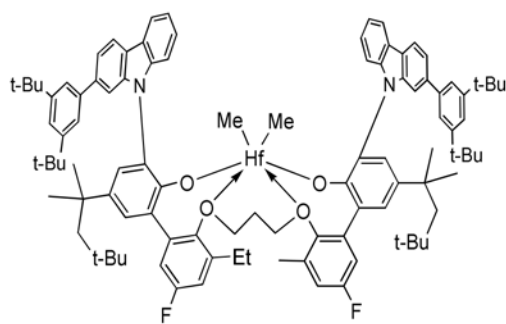
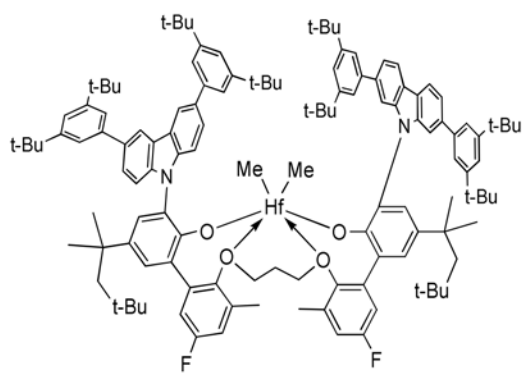
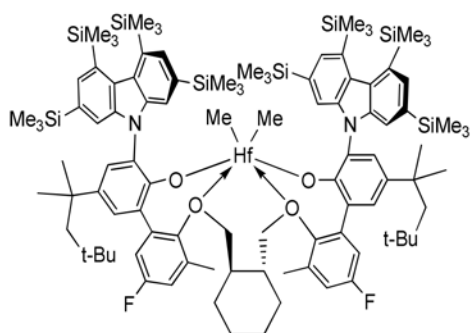
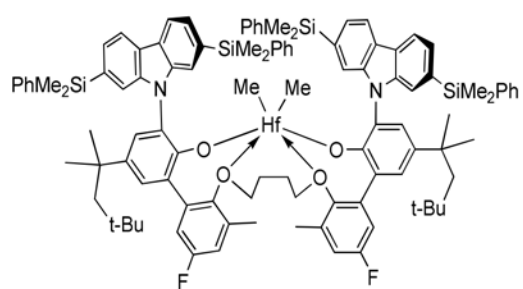
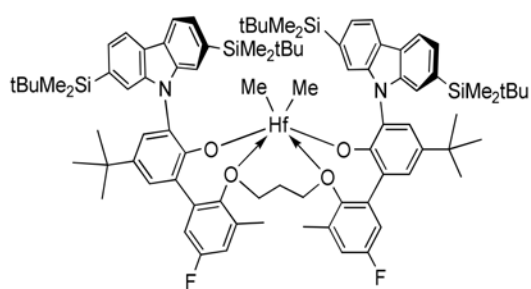
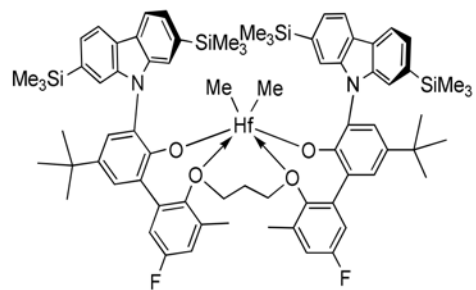
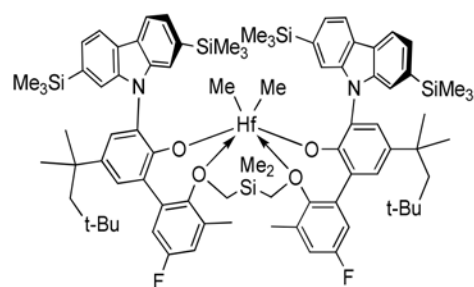


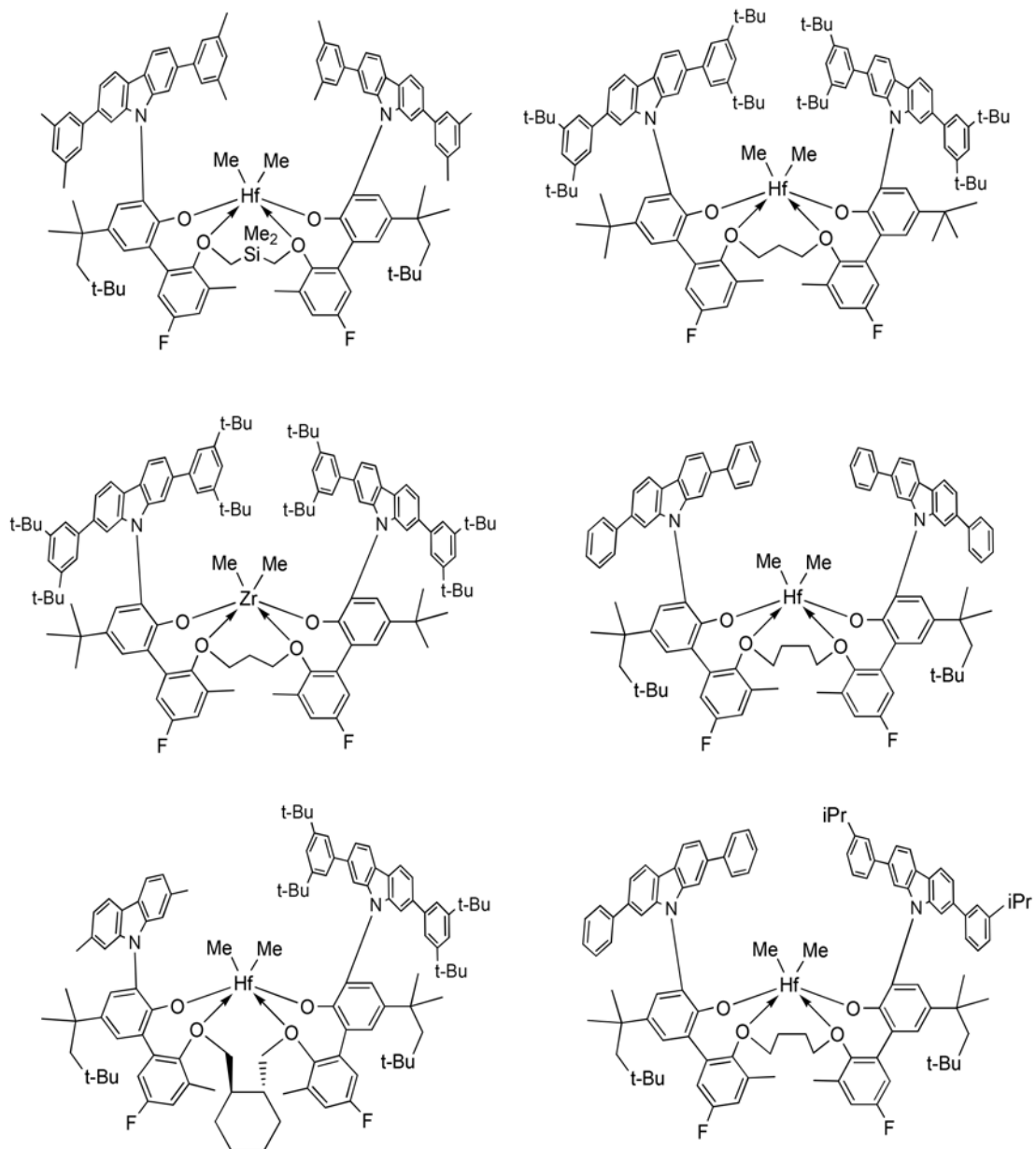


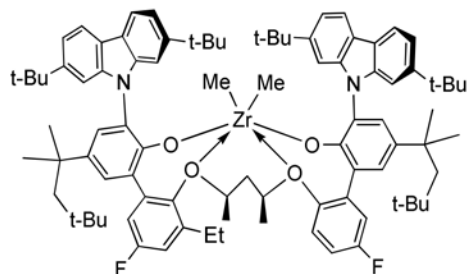
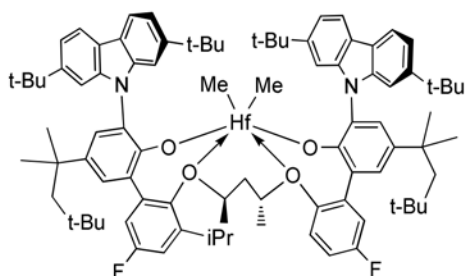
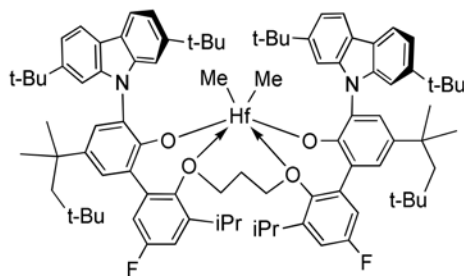
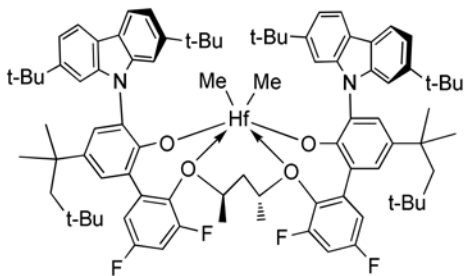
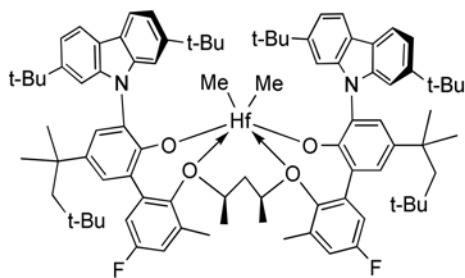
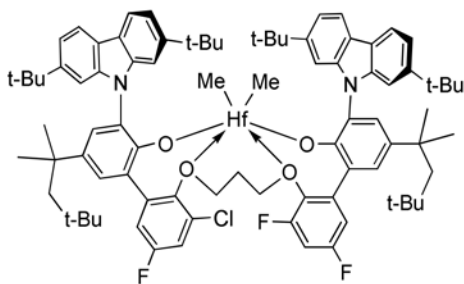




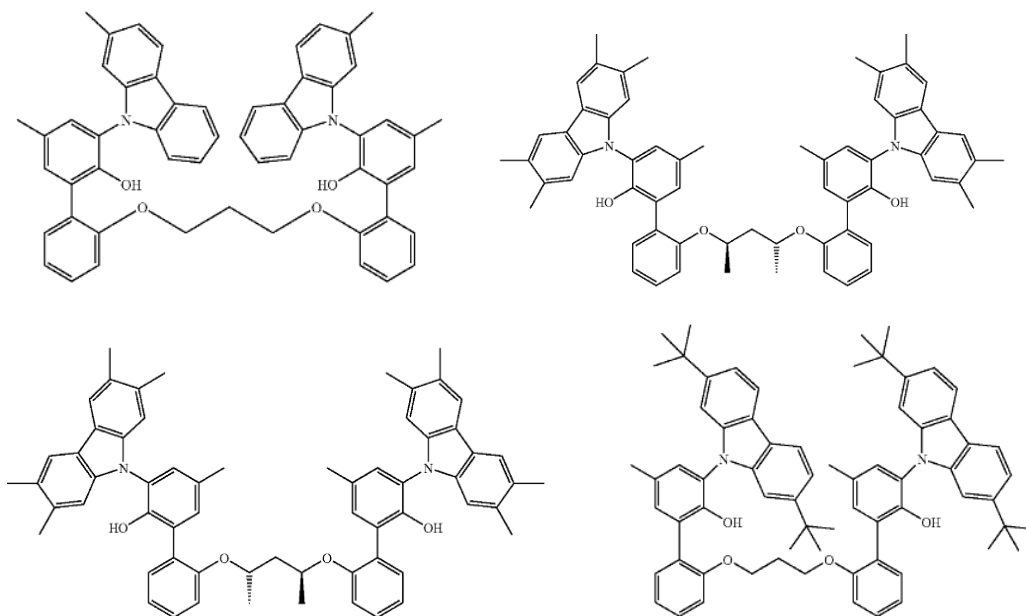








[0367] Em uma modalidade, o complexo ligante-metal de fórmula (II) é um complexo ligante-metal de qualquer um dos complexos ligante metálico, conforme descrito acima, com a condição de que esse complexo ligante-metal de fórmula (II) exclui um ou mais complexos de ligantes metálicos que contém qualquer uma das seguintes estruturas de ligantes:



COCATALISADOR/ATIVADOR

[0368] Um ativador é um aditivo que torna um procatalisador ativo em relação à polimerização de olefinas entrando em contato com o mesmo ou combinando-o com o procatalisador. Os ativadores comumente usados abstraem um ligante monoaniônico, tipicamente um grupo alquila, em alguns casos um grupo benzila ou metila, para formar um complexo catiônico de metal-ligante do procatalisador, que possui um ânion fracamente coordenador ou não coordenador derivado ou presente como uma porção do agente ativador. Por exemplo, os ativadores desse tipo incluem: ácidos de Bronsted, tais como $[R_3NH]^+$ (amônio) ativadores à base, por exemplo N,N-dimetilanilínio tetrakis(pentafluorofenil)borato); e ácidos de Lewis, como alquil aluminos, alumoxanos poliméricos ou oligoméricos (também conhecidos como aluminoxanos), boranos (como tris (pentafluorofenil)borano) ou espécies carbocatiônicas (como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritila). Quando um alumoxano sozinho é usado como cocatalisador de ativação, de preferência, o número de mols do alumoxano que são empregados é pelo menos 100 vezes o

número de mol do complexo ligante-metal. A menor carga de alumoxanos não atua como ativadores, porém serve como agente sequestrante. Um agente sequestrante sequestra impurezas no reator antes da adição do catalisador e, como tal, não constitui um ativador.

[0369] Cocatalisadores de ativação adequados para uso no presente documento incluem alquil-alumínios; alumoxanos poliméricos ou oligoméricos (também conhecidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros e compostos não formadores de íons, não coordenantes, não poliméricos (incluindo o uso de tais compostos sob condições de oxidação). Uma técnica de ativação adequada é a eletrólise em massa. Combinações de um ou mais dos cocatalisadores e técnicas de ativação anteriores também são contempladas. O termo "alquil-alumínio" significa um di-hidreto de monoalquil-alumínio ou di-haleto de monoalquil-alumínio, um hidreto de dialquil-alumínio ou haleto de dialquil-alumínio ou um trialquil-alumínio. Os aluminoxanos e as suas preparações são conhecidos, por exemplo, na Patente Número (USPN) 6.103.657. Exemplos de alumoxanos poliméricos ou oligoméricos preferenciais são metilalumoxano, metilalumoxano modificado com tri-isobutilalumínio e isobutilalumoxano.

[0370] Os cocatalisadores de ativação ácida de Lewis exemplificativos são compostos metálicos do Grupo 13 que contêm de 1 a 3 substituintes hidrocarbila, conforme descrito no presente documento. Em algumas modalidades, os compostos metálicos do Grupo 13 exemplificativos são compostos de alumínio tri(hidrocarbíl)-substituído ou tri-(hidrocarbíl)-boro. Em algumas outras modalidades, os compostos metálicos do Grupo 13 exemplificativos são compostos de alumínio tri-(hidrocarbíl)-substituído ou tri(hidrocarbíl)-boro são compostos de tri((C₁-C₁₀)alquil)alumínio ou tri((C₆-C₁₈)aril)boro e derivados halogenados (incluindo per-halogenados) dos mesmos. Em algumas outras modalidades, compostos metálicos do Grupo 13 exemplificativos são tris(fenil substituído por flúor)boranos, em outras modalidades, tris(pentafluorofenil)borano. Em algumas formas de realização, o

cocatalisador de ativação é um tris((C₁-C₂₀) hidrocarbíl)metano (por exemplo, tetracis(pentafluorofenil)borato de tritila) ou um grupo tetra(hidrocarbíl)((C₁-C₂₀)borato de tri((C₁-C₂₀) hidrocarbíl)amônio (por exemplo, (pentafluorofenil)borato de bis(octadecil)metilamônio tetracis). Conforme usado no presente documento, o termo “amônio” significa um cátion de nitrogênio que é um ((C₁-C₂₀)hidrocarbíl)₄N⁺, um ((C₁-C₂₀)hidrocarbíl)₃N(H)⁺, um ((C₁-C₂₀)hidrocarbíl)₂N(H)₂⁺, (C₁-C₂₀)hidrocarbílN(H)₃⁺ ou N(H)₄⁺, em que cada (C₁-C₂₀)hidrocarbíl pode ser igual ou diferente.

[0371] As combinações exemplificativas de cocatalisadores de ativação de ácido de Lewis neutro incluem misturas que compreendem uma combinação de um composto de tri((C₁-C₄)alquil)alumínio e um tri((C₆-C₁₈)aril)boro halogenado, especialmente um tris(pentafluorofenil)borano. Outras modalidades são combinações de tais misturas de ácidos de Lewis neutros 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. Razões de modalidades exemplificativas do número de moles de (complexo ligante-metal): (tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [por exemplo, (complexo ligante-metal do Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano))] são de 1:1:1 a 1:10:30, outras modalidades exemplificativas são de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0372] Muitos cocatalisadores de ativação e técnicas de ativação foram previamente ensinados, em relação a diferentes complexos de ligantes metálicos nas seguintes USPNs: U.S. 5.064.802; U.S. 5.153.157; U.S. 5.296.433; U.S. 5.321.106; U.S. 5.350.723; U.S. 5.425.872; U.S. 5.625.087; U.S. 5.721.185; U.S. 5.783.512; U.S. 5.883.204; U.S. 5.919.983; U.S. 6.696.379 e U.S. 7.163.907. Exemplos de hidrocarbílóxidos adequados são revelados no documento U.S. 5.296.433. Exemplos de sais de ácido de Bronsted adequados para catalisadores de polimerização por adição são revelados nos documentos U.S. 5.064.802; U.S. 5.919.983; U.S. 5.783.512. Os exemplos de sais

adequados de um agente oxidante catiônico e um ânion não coordenador compatível, como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização de adição, são revelados em U.S. 5.321.106. Exemplos de sais de carbênio adequados como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização por adição são revelados em U.S. 5.350.723. Os exemplos de sais de silílio adequados como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização por adição são revelados em U.S. 5.625.087. Exemplos de complexos adequados de álcoois, mercaptanos, silanois e oximas com tris(pentafluorofenil)borano são revelados em U.S. 5.296.433. Alguns desses catalisadores são também descritos em uma parte de U.S. 6.515.155 B1, começando na coluna 50, na linha 39, e passando pela coluna 56, na linha 55, estando apenas essa parte no presente documento incorporada a título de referência.

[0373] Em algumas modalidades, os sistemas catalisadores acima descritos podem ser ativados para formar uma composição catalisadora ativa por combinação com um ou mais cocatalisadores, tais como um cocatalisador formador de cátion, um ácido de Lewis forte ou uma combinação dos mesmos. Os cocatalisadores adequados para uso incluem aluminoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente metil aluminoxano, bem como compostos de formação de íons, não coordenados, compatíveis e inertes. Exemplos de cocatalisadores adequados incluem, porém não se limitam a, aluminoxano de metila modificado (MMAO), bis(alquila de sebo hidrogenado)metila, tetrakis(pentafluorofenil)borato, trietilalumínio (TEA) e quaisquer combinações dos mesmos.

[0374] Em algumas modalidades, um ou mais dos cocatalisadores de ativação anteriores são usados em combinação uns com os outros. Uma combinação especialmente preferida é uma mistura de um composto tri((C₁-C₄)hidrocarbíl)alumínio, tri((C₁-C₄)hidrocarbíl)borano ou um borato de amônio com um composto de alumoxano oligomérico ou polimérico. Em modalidades exemplificativas da presente revelação, o cocatalisador é sal

de $[(C_{16-18}H_{33-37})_2CH_3NH]$ tetrakis(pentafluorofenil)borato.

[0375] A razão do número total de mols de um ou mais catalisadores ao número total de mols de um ou mais dos cocatalisadores de ativação é de 1:10.000 a 100:1. Em algumas modalidades, a razão é pelo menos 1:5.000, em algumas outras modalidades, pelo menos 1:1.000 e 10:1 ou menos, e em algumas outras modalidades, 1:1 ou menos. Quando um alumoxano sozinho é usado como cocatalisador de ativação, de preferência, o número de mol do alumoxano que são empregados é pelo menos 100 vezes o número de mol do complexo ligante-metal de fórmula (I). Quando apenas o tris(pentafluorofenil)borano sozinho é usado como cocatalisador de ativação, em algumas outras modalidades, o número de mols do tris(pentafluorofenil)borano que é empregado no número total de mols de um ou mais complexos de ligante-metal de complexo de metal geral 1 formam 0,5:1 a 1:10, em algumas outras modalidades, de 1:1 a 1:6, em algumas outras modalidades, de 1:1 a 1:5. Os cocatalisadores de ativação restantes são geralmente usados em quantidades aproximadamente iguais a todas as quantidades em mols de um ou mais complexos de ligante metálico de fórmula (I).

PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

[0376] Quaisquer processos de polimerização convencionais podem ser usados para produzir a composição de poliolefinas de acordo com a presente revelação. Tais processos convencionais de polimerização incluem, porém sem limitação, processo de polimerização de solução, processo de polimerização em fase gasosa, processo de polimerização em fase pastosa e combinações dos mesmos com o uso de um ou mais reatores convencionais, por exemplo, reatores em ciclo, reatores isotérmicos, reatores de fase gasosa de leito fluidizado, reatores de tanque agitado, reatores descontínuos em paralelo, séries e/ou quaisquer combinações dos mesmos.

[0377] Em determinadas modalidades da presente revelação, copolímeros em múltiplos blocos são preparados por meio de um

processo de polimerização em solução empregando um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas (A), um segundo procatalisador de polimerização de olefinas (B), um ou mais cocatalisadores e um agente de transferência de cadeia (C).

[0378] Os processos de polimerização da revelação que empregam um primeiro procatalisador de polimerização de olefina A, um segundo procatalisador de polimerização de olefina B, um ou mais cocatalisadores e agente de transferência de cadeia C podem ser ainda elucidados por referência à Figura 1, em que estão ilustrados o local de catalisador ativado A, 10, que sob condições de polimerização forma uma cadeia polimérica 13, ligada ao local ativo do catalisador 12. Da mesma forma, o local ativo do catalisador B, 20, produz uma cadeia polimérica diferenciada, 23, ligada ao local ativo do catalisador, 22. Um agente de transferência de cadeia C1, ligado a uma cadeia de polímero produzido pelo catalisador ativo B, 14, troca sua cadeia de polímero, 23, pela cadeia de polímero, 13, ligada ao local do catalisador A. O crescimento adicional da cadeia sob condições de polimerização causa a formação de um copolímero de bloco, 18, ligado ao local ativo do catalisador A. Da mesma forma, o agente de transferência de cadeia C2, ligado a uma cadeia de polímero produzido pelo local ativo do catalisador A, 24, troca sua cadeia de polímero, 13, pela cadeia de polímero, 23, ligada a local do catalisador B. O crescimento adicional da cadeia sob condições de polimerização causa a formação de um copolímero de múltiplos blocos, 28, ligado ao local ativo do catalisador B. Os copolímeros em múltiplos blocos em crescimento são trocados repetidamente entre o catalisador ativo A e o catalisador ativo B por meio de agente de transferência C resultando na formação de um bloco ou segmento de propriedades diferentes sempre que ocorrer troca no local oposto do catalisador ativo. As cadeias poliméricas em crescimento podem ser recuperadas ao mesmo tempo que são ligadas a um agente de transferência de cadeia e funcionalizadas, se desejado. Alternativamente, o polímero resultante pode ser recuperado por cisão do local

ativo do catalisador ou do agente de transferência, através do uso de uma fonte de prótons ou outro agente matador.

[0379] Acredita-se (sem se ater a tal crença) que a composição dos respectivos segmentos ou blocos, e especialmente dos segmentos finais das cadeias poliméricas, possa ser influenciada através da seleção de condições do processo ou de outras variáveis do processo. Nos polímeros da invenção, a natureza dos segmentos finais é determinada pelas taxas relativas de transferência ou terminação da cadeia para os respectivos catalisadores, bem como pelas taxas relativas da transferência da cadeia. Os possíveis mecanismos de terminação de cadeia incluem, porém sem limitação, eliminação de β -hidrogênio, transferência de β -hidrogênio para monômero, eliminação de β -metil e transferência de cadeia para hidrogênio ou outro reagente de terminação de cadeia, como um organossilano ou agente funcionalizador de cadeia. Por conseguinte, quando uma baixa concentração de agente de transferência de cadeia é usada, a maioria das extremidades da cadeia de polímero será gerada no reator de polimerização por um dos mecanismos de terminação de cadeia anteriores e as taxas relativas de terminação de cadeia para o catalisador (A) e (B) determinará a porção de terminação da cadeia predominante. Ou seja, o catalisador com a taxa mais rápida de terminação da cadeia produzirá relativamente mais segmentos finais da cadeia no polímero acabado.

[0380] Por outro lado, quando é empregada uma alta concentração de agente de transferência de cadeia, a maioria das cadeias poliméricas dentro do reator e após a saída da zona de polimerização são conectadas ou ligadas ao agente de transferência de cadeia. Sob essas condições de reação, as taxas relativas de transferência de cadeia dos catalisadores de polimerização e a taxa relativa de transferência de cadeia dos dois catalisadores determinam principalmente a identidade da fração de terminação da cadeia. Caso o catalisador (A) tenha uma taxa de transferência e/ou transferência mais rápida da cadeia que o catalisador (B), a maioria dos

segmentos terminais da cadeia serão os produzidos pelo catalisador (A).

[0381] Em concentrações intermediárias do agente de transferência de cadeia, todos os três fatores mencionados acima são fundamentais para determinar a identidade do bloco final de polímero. A metodologia anterior pode ser expandida para a análise de polímeros de múltiplos blocos com mais de dois tipos de blocos e para controlar os comprimentos médios de blocos e sequências de blocos para esses polímeros. Por exemplo, o uso de uma mistura de catalisadores 1, 2 e 3 com um agente de transferência de cadeia, para o qual cada tipo de catalisador produz um tipo diferente de bloco de polímero, produz um copolímero de bloco linear com três tipos de bloco diferentes. Além disso, caso a razão entre a taxa de transferência e a taxa de propagação dos três catalisadores seguir a ordem $1 > 2 > 3$, o comprimento médio do bloco para os três tipos de blocos seguirá a ordem $3 > 2 > 1$, e haverá menos instâncias de blocos de 2 tipos adjacentes a blocos de 3 tipos do que blocos de 1 tipo adjacentes a blocos de 2 tipos.

[0382] Desse modo, há um método para controlar a distribuição do comprimento dos vários tipos de blocos. Por exemplo, selecionando os catalisadores 1, 2 e 3 (em que 2 e 3 produzem substancialmente o mesmo tipo de bloco de polímero) e um agente de transferência de cadeia, e a taxa de transferência segue a ordem $1 > 2 > 3$, o polímero resultante terá uma distribuição bimodal de comprimentos de bloco feitos a partir dos catalisadores 2 e 3.

[0383] Durante a polimerização, a mistura de reação é colocada em contato com a composição de catalisador ativada de acordo com quaisquer condições de polimerização adequadas. O processo pode ser geralmente caracterizado pelo uso de temperaturas e pressões elevadas. O hidrogênio pode ser usado como um agente de transferência de cadeia para controle do peso molecular de acordo com técnicas conhecidas, caso desejado. Tal como em outras polimerizações semelhantes, é geralmente desejável que os monômeros e solventes empregados tenham pureza suficientemente elevada

para que a desativação do catalisador ou a terminação prematura da cadeia não ocorram. Qualquer técnica adequada para purificação de monômeros, tal como desvolatilização à pressão reduzida, contato com crivos moleculares ou alumina de elevada área superficial, ou uma combinação dos processos anteriores, pode ser empregada. O especialista na técnica compreenderá que a razão de agente de transferência de cadeia para um ou mais catalisadores e/ou monômeros no processo da presente invenção pode ser variada para produzir polímeros diferentes em uma ou mais propriedades químicas ou físicas. Podem ser usados suportes nos presentes métodos, especialmente em polimerizações em suspensão ou em fase gasosa. Os suportes adequados incluem óxidos metálicos sólidos particulados de alta área superficial, óxidos de metaloides ou suas misturas (alternativamente denominados no presente documento de um óxido inorgânico). Os exemplos incluem: talco, sílica, alumina, magnésia, titânia, zircônia, Sn_2O_3 , aluminossilicatos, borossilicatos, argilas e misturas dos mesmos. Os suportes adequados têm de preferência uma área superficial, tal como determinada por porosimetria de nitrogênio com o uso do método de BET entre 10 e 1.000 m^2/g , e de preferência de 100 a 600 m^2/g . O tamanho médio das partículas é tipicamente de 0,1 a 500 μm , de preferência, de 1 a 200 μm , com mais preferência de 10 a 100 μm .

[0384] Em um aspecto da presente revelação, a composição de catalisador e o suporte opcional podem ser secos por pulverização ou, de outro modo, recuperados em forma sólida particulada para proporcionar uma composição que é transportada e manuseada facilmente. Os métodos adequados para a secagem por pulverização de uma suspensão que contém pasta fluida são bem conhecidos na técnica e são usados no presente documento. As técnicas preferidas para composições de catalisadores de secagem por pulverização para uso no presente documento são descritas nas Patentes US-A 5.648.310 e 5.672.669.

[0385] A polimerização é desejavelmente realizada como uma polimerização contínua, de preferência, uma polimerização em

solução contínua, na qual componentes catalíticos, monômeros e, opcionalmente, solvente, adjuvantes, sequestrantes e auxiliares de polimerização são continuamente fornecidos a um ou mais reatores ou zonas, e o produto polimérico é continuamente removido do mesmo. São abrangidos pelo escopo dos termos “contínuo” e “continuamente”, conforme usado no presente contexto, aqueles processos em que há adições intermitentes de reagentes e remoção de produtos em pequenos intervalos regulares ou irregulares, de modo que, ao longo do tempo, o processo geral é substancialmente contínuo. As composições de catalisador podem ser vantajosamente empregadas em um processo de polimerização em alta pressão, solução, pasta ou fase gasosa. Para um processo de polimerização em solução, é desejável empregar dispersões homogêneas dos componentes do catalisador em um diluente líquido no qual o polímero é solúvel sob as condições de polimerização empregadas. Um processo tal que utiliza uma sílica extremamente fina ou um agente de dispersão semelhante para produzir uma dispersão de catalisador homogênea em que normalmente ou o complexo de metal ou o cocatalisador é apenas pouco solúvel é descrito no documento US-A 5.783.512. Um processo de solução para preparar os novos polímeros da presente invenção, especialmente um processo de solução contínuo, é de preferência, realizado a uma temperatura entre 80 °C e 250 °C, com mais preferência entre 100 °C e 210 °C, e com mais preferência entre 110 °C e 210 °C. Um processo de alta pressão pode ser realizado a temperaturas de 100 °C a 400 °C e a pressões acima de 50 MPa (500 bar). Um processo em suspensão pode usar um diluente de hidrocarboneto inerte e temperaturas de 0 °C até uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura na qual o polímero resultante se torna substancialmente solúvel no meio de polimerização inerte. As temperaturas preferenciais na polimerização de pasta são de 30 °C, de preferência, de 60 °C a 115 °C, de preferência, até 100 °C. As pressões variam tipicamente de atmosférica (100 kPa) a 500 psi (3,4 MPa). Em todos os processos anteriores, as condições de polimerização contínuas ou substancialmente contínuas são geralmente empregadas. A uso de

tais condições de polimerização, especialmente processos contínuos de polimerização em solução, permite a uso de temperaturas elevadas no reator, o que resulta na produção econômica dos presentes copolímeros em bloco com elevados rendimentos e eficiências. Podem ser empregadas condições de reação tanto do tipo pistonado quanto do tipo homogênea. As últimas condições são preferenciais quando se deseja afinar a composição do bloco.

[0386] Ambas as composições catalisadoras (A) e (B) podem ser preparadas como uma composição homogênea por meio da adição do complexo de metal necessário ou de múltiplos complexos a um solvente no qual a polimerização será conduzida ou em um diluente compatível com a mistura de reação final. O cocatalisador ou ativador desejado e, opcionalmente, o agente de transferência podem ser combinados com a composição catalítica antes, simultaneamente ou após a combinação do catalisador com os monômeros a serem polimerizados e qualquer diluente de reação adicional.

[0387] Em todos os momentos, os ingredientes individuais, assim como qualquer composição ativa de catalisador, são protegidos contra oxigênio, umidade e outros venenos catalíticos. Portanto, os componentes do catalisador, o agente de deslocamento e os catalisadores ativados devem ser preparados e armazenados em uma atmosfera livre de oxigênio e umidade, de preferência, um gás inerte seco, como o nitrogênio.

[0388] Sem limitar de qualquer maneira o escopo das modalidades, um meio para realizar tal processo de polimerização é conforme a seguir. Em um reator de tanque agitado, os monômeros a serem polimerizados são introduzidos continuamente juntos com qualquer solvente ou diluente. O reator contém uma fase líquida relativamente homogênea composta substancialmente de monômeros junto de qualquer solvente ou diluente e polímero dissolvido. Solventes preferidos incluem C_{4-10} hidrocarbonetos ou misturas dos mesmos, especialmente alcanos, tais como hexano, ou misturas de alcanos, assim como um ou mais dos monômeros empregados na polimerização. O catalisador juntamente com o cocatalisador e, opcionalmente,

o agente de transferência de cadeia são introduzidos contínua ou intermitentemente na fase líquida de reator ou qualquer porção reciclada do mesmo em um mínimo de uma localização. A temperatura e a pressão do reator podem ser controladas ajustando-se a razão solvente/monômero, a taxa de adição de catalisador, assim como com o uso de bobinas de resfriamento ou aquecimento, revestimentos ou ambos. A taxa de polimerização é controlada pela taxa de adição de catalisador. O teor de etileno do produto de polímero é determinado pela razão entre etileno e alfa-olefina no reator, que é controlada manipulando-se as respectivas taxas de fornecimento desses componentes ao reator. O peso molecular do produto polimérico é controlado, opcionalmente, controlando-se outras variáveis de polimerização, como a temperatura, concentração de monômero ou pela composição de fórmula (I) mencionada anteriormente ou um agente de terminação de cadeia, como hidrogênio, conforme conhecido na técnica. Mediante a saída do reator, o efluente que contém polímero de produto pode entrar em contato com um agente de eliminação de catalisador, como água, vapor ou um álcool. A solução de polímero é opcionalmente aquecida, e o produto de polímero é recuperado por evaporação de monômeros gasosos, bem como solvente ou diluente residual a pressão reduzida e, caso necessário, conduzindo uma maior desolatilização em equipamentos como uma extrusora de desolatilização. Em um processo contínuo, o tempo de residência médio do catalisador e do polímero no reator é geralmente de 5 minuto a 8 horas e, de preferência, de 10 minutos a 6 horas.

[0389] Alternativamente, a polimerização precedente pode ser realizada em um reator de ciclo contínuo com ou sem um gradiente de monômero, catalisador ou agente de transferência estabelecido entre regiões diferentes do mesmo, opcionalmente acompanhado por adição separada de catalisadores e/ou agente de transferência de cadeia e operando sob condições adiabáticas ou condições de polimerização em solução não adiabática ou combinações das condições anteriores do reator. Exemplos de reatores de circuito adequado e uma variedade de condições operacionais adequadas para

uso com os mesmos são encontrados nos documentos USP 5.977.251, 6.319.989 e 6.683.149.

[0390] Embora não seja conforme desejado, a composição de catalisador pode também ser preparada e empregada como um catalisador heterogêneo pela adsorção dos componentes necessários em um sólido inerte inorgânico ou orgânico particulado, como previamente revelado. Por exemplo, um catalisador heterogêneo pode ser preparado por coprecipitação do complexo metálico e do produto de reação de um composto inorgânico inerte e um ativador que contém hidrogênio ativo, especialmente o produto de reação de um composto tri(C1-4 alquil)alumínio e um sal de amônio de um hidroxiartris(pentafluorofenil)borato, tal como um sal de amônio de (4-hidrox-3,5-diterciaributylfenil) tris(pentafluorofenil)borato. Quando preparada na forma heterogênea ou suportada, a composição de catalisador pode ser empregada em uma polimerização em suspensão ou em fase gasosa. Como uma limitação prática, a polimerização da lama ocorre em diluentes líquidos nos quais o produto polimérico é substancialmente insolúvel. Geralmente, o diluente para a polimerização em suspensão é um ou mais hidrocarbonetos com menos de 5 átomos de carbono. Caso desejado, os hidrocarbonetos saturados, tais como etano, propano ou butano, podem ser usados no todo ou em parte como diluente. Tal como com uma polimerização em solução, o comonômero de α -olefina ou uma combinação de diferentes monômeros de α -olefina podem ser usados no todo ou em parte como o diluente. Com máxima preferência, pelo menos uma parte importante do diluente compreende o monômero ou monômeros de α -olefina a ser polimerizado.

[0391] Para uso em processos de polimerização em fase gasosa, o material de suporte e o catalisador resultante podem tipicamente ter um diâmetro mediano de 20 a 200 μm , geralmente de 30 μm a 150 μm , e tipicamente de 50 μm a 100 μm . Para uso em processos de polimerização de pasta fluida, o suporte pode ter um diâmetro de partícula mediano de 1 μm a 200 μm , geralmente de 5 μm a 100 μm , e tipicamente de 10 μm a 80 μm .

[0392] O processo de polimerização em fase gasosa adequado para uso na presente invenção é substancialmente semelhante a processos conhecidos usados comercialmente em larga escala para a fabricação de polipropileno, copolímeros de etileno/ α -olefina e outros polímeros de olefina. O processo em fase gasosa empregado pode ser, por exemplo, do tipo que emprega um leito agitado mecanicamente ou um leito fluidizado gasoso como zona de reação de polimerização. É preferencial o processo em que a reação de polimerização é realizada em um reator de polimerização cilíndrico vertical que contém um leito fluidizado de partículas de polímero suportadas ou suspensas acima de uma placa perfurada ou grelha de fluidização, por um fluxo de gás de fluidização.

[0393] O gás empregado para fluidizar o leito compreende o monômero ou monômeros a serem polimerizados e também serve como um meio de troca de calor para remover o calor da reação do leito. Os gases quentes emergem do topo do reator, normalmente através de uma zona de tranquilização, também conhecida como zona de redução de velocidade, com um diâmetro maior que o leito fluidizado e em que partículas finas arrastadas na cadeia de gás têm a oportunidade de gravitar de volta ao leito. Também pode ser vantajoso usar um ciclone para remover partículas ultrafinas da cadeia de gás quente. Em seguida, o gás é reciclado para o leito por meio de um soprador ou compressor e um ou mais trocadores de calor para retirar o gás do calor da polimerização.

[0394] Um método preferencial de resfriamento do leito, além do resfriamento fornecido pelo gás de reciclagem resfriado, é alimentar com o líquido volátil o leito para fornecer um efeito de resfriamento evaporativo, geralmente chamado de operação no modo de condensação. O líquido volátil empregado nesse caso pode ser, por exemplo, um líquido inerte volátil, por exemplo, um hidrocarboneto saturado com 3 a 8, de preferência 4 a 6, átomos de carbono. No caso em que o próprio monômero ou comonômero é um líquido volátil ou pode ser condensado para fornecer esse líquido, isso pode

ser adequadamente alimentado ao leito para proporcionar um efeito de resfriamento evaporativo. O líquido volátil evapora no leito fluidizado quente para formar gás que se mistura com o gás fluidizante. Caso o líquido volátil for um monômero ou comonômero, passará por alguma polimerização no leito. O líquido evaporado emerge do reator como parte do gás de reciclagem quente e entra na parte de compressão/troca de calor do ciclo de reciclagem. O gás de reciclagem é resfriado no trocador de calor e, se a temperatura na qual o gás é resfriado estiver abaixo do ponto de orvalho, o líquido precipitará do gás. Esse líquido é desejavelmente reciclado continuamente para o leito fluidizado. É possível reciclar o líquido precipitado para o leito como gotículas de líquido transportadas na cadeia de gás de reciclagem. Esse tipo de processo é descrito, por exemplo, nos documentos EP-89691; US 4.543.399; WO-94/25495 e US 5.352.749. Um método particularmente preferencial de reciclar o líquido para o leito é separar o líquido da cadeia de gás de reciclagem e reinjetar esse líquido diretamente no leito, de preferência, com o uso de um método que gere gotículas finas do líquido dentro do leito. Este tipo de processo é descrito no documento WO-94/28032. A reação de polimerização que ocorre no leito fluidizado de gás é catalisada pela adição contínua ou semicontínua de composição de catalisador de acordo com a invenção. A composição de catalisador pode ser submetida a uma etapa de pré-polimerização, por exemplo, polimerizando uma pequena quantidade de monômero de olefina em um diluente líquido inerte, para fornecer um composto de catalisador que compreende partículas de catalisador suportadas incorporadas também em partículas de polímero de olefina. O polímero é produzido diretamente no leito fluidizado por polimerização do monômero ou mistura de monômeros nas partículas fluidizadas da composição de catalisador, composição de catalisador suportada ou composição de catalisador pré-polimerizada dentro do leito. O início da reação de polimerização é realizado com o uso de um leito de partículas poliméricas pré-formadas, que são de preferência, semelhantes ao polímero desejado, e condicionando o leito secando com gás inerte ou nitrogênio antes de introduzir a composição do

catalisador, os monômeros e quaisquer outros gases que se deseja ter na cadeia de gás de reciclagem, como um gás diluente, um agente de transferência de cadeia de hidrogênio ou um gás condensável inerte ao operar no modo de condensação em fase gasosa. O polímero produzido é descarregado contínua ou semicontinuamente do leito fluidizado, conforme desejado.

[0395] Os processos da fase gasosa mais adequados para a prática desta invenção são processos contínuos que fornecem o fornecimento contínuo de reagentes à zona de reação do reator e a remoção de produtos da zona de reação do reator, proporcionando assim um ambiente de estado estacionário na escala macro na zona de reação do reator. Os produtos são prontamente recuperados por exposição a pressão reduzida e opcionalmente a temperaturas elevadas (desolatilização) de acordo com técnicas conhecidas. Tipicamente, o leito fluidizado do processo de fase gasosa é operado a temperaturas superiores a 50 °C, de preferência, de 60 °C a 110 °C, com mais preferência de 70 °C a 110 °C.

[0396] Processos de fase gasosa adequados que são adaptáveis para uso no processo da presente revelação são revelados, por exemplo, nas patentes nº U.S. 4.588.790; 4.543.399; 5.352.749; 5.436.304; 5.405.922; 5.462.999; 5.461.123; 5.453.471; 5.032.562; 5.028.670; 5.473.028; 5.106.804; 5.556.238; 5.541.270; 5.608.019; e 5.616.661.

[0397] Conforme mencionado anteriormente, os derivados funcionalizados de copolímeros em múltiplos blocos também estão incluídos na presente invenção. Os exemplos incluem polímeros metalizados em que o metal é o remanescente do catalisador ou agente de transferência de cadeia empregado, bem como seus derivados adicionais, por exemplo, o produto da reação de um polímero metalizado com uma fonte de oxigênio e depois com água para formar um polímero terminado com hidroxila. Em outra modalidade, ar suficiente ou outro agente de extinção é adicionado para clivar algumas ou todas as ligações agente de transferência-polímero, convertendo desse modo pelo menos uma porção do polímero em um polímero terminado em hidroxila.

Exemplos adicionais incluem polímeros terminados em olefina formados por eliminação de p-hidreto e insaturação etilênica no polímero resultante.

[0398] Em uma modalidade da invenção, o copolímero em múltiplos blocos pode ser funcionalizado por maleação (reação com anidrido maleico ou equivalente), metalização (como com um reagente de alquil-lítio, opcionalmente na presença de uma base de Lewis, especialmente uma amina, como tetrametiletilenodiamina) ou pela incorporação de um dieno ou olefina mascarada em um processo de copolimerização. Após polimerização envolvendo uma olefina mascarada, o grupo mascarador, por exemplo um tri-hidrocarbilsilano, pode ser removido, expondo assim um restante remanescente mais facilmente funcionalizado. As técnicas para a funcionalização de polímeros são bem conhecidas e reveladas, por exemplo, no documento USP 5.543.458 e em outros lugares.

[0399] Devido ao fato de que uma fração substancial do produto polimérico que sai do reator é terminada com metal de transição, a funcionalização adicional é relativamente fácil. A espécie de polímero metalizado pode ser usada em reações químicas bem conhecidas, tais como aquelas adequadas para outros compostos de alquil-alumínio, alquil-gálio, alquil-zinco ou alquila-Grupo 1 para formar amina, hidróxi, epóxi, silano, vinílico e outros produtos poliméricos funcionalizados terminados. Exemplos de técnicas de reação adequadas que são adaptáveis para uso no presente documento são descritos em Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", volumes 1 e 2, (1980), e outros textos padrão em síntese organometálica e orgânica.

PRODUTOS POLIMÉRICOS

[0400] Em determinadas modalidades, copolímeros em múltiplos blocos (isto é, copolímeros de bloco de olefina ou OBCs) preparados pelas composições/sistemas catalisadores/processos da presente revelação são definidos como que tem:

[0401] (A) Mw/Mn de 1,0 a 10,0 (por exemplo, de 1,0

a 9,0, de 1,0 a 8,0, de 1,0 a 7,0, de 1,0 a 6,0, de 1,0 a 5,0, de 1,5 a 5,0, de 1,5 a 4,0, de 1,7 a 3,5 etc.), pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, em que nos valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

$$T_m \geq -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ e/ou}$$

[0402] (B) M_w/M_n de 1,7 a 3,5, e é caracterizado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de Fracionamento de Análise de Cristalização (“CRYSTAF”), em que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

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

[0403] em que o pico de CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então, a temperatura de CRYSTAF será 30 °C; e/ou

[0404] (C) recuperação elástica, Re , em porcentagem a 300 por cento de tensão e 1 ciclo medida com um filme moldado por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade d , em gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente isento de fase reticulada:

$$Re > 1.481 \text{ a } 1.629(d); \text{ e/ou}$$

[0405] (D) uma fração de peso molecular que elui entre 40 °C e 130 °C quando fracionada com o uso de TREF, sendo que a fração é caracterizada por ter um teor de comonômero molar de pelo menos 5 por cento superior ao de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável que elui entre as mesmas temperaturas, em que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem o mesmo comonômero (ou comonômeros) e tem um índice de fluidez, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero

total) dentro de 10 por cento daqueles do interpolímero de etileno/ α -olefina; e/ou

[0406] (E) tem um módulo de armazenamento a 25 °C, G' (25 °C), e um módulo de armazenamento a 100 °C, G' (100 °C), em que a razão de G' (25 °C.) para G' (100 °C) está na faixa de 1:1 a 9:1; e/ou

[0407] (F) uma fração molecular que elui entre 40 °C e 130 °C quando fracionada com o uso de TREF, sendo que a fração é caracterizada por ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que 1,3; e/ou

[0408] (G) índice de bloco médio mais que zero e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n maior que 1,3. Entende-se que o copolímero em bloco de olefina pode ter uma, algumas, todas ou qualquer combinação das propriedades (A) a (G). O índice de bloco pode ser determinado conforme descrito em detalhes na Patente nº U.S. 7.608.668 incorporada ao presente documento a título de referência para tal propósito. Os métodos analíticos para determinar as propriedades (A) a (G) são revelados, por exemplo, na Patente nº U.S. 7.608.668, Coluna 31, linha 26 a Coluna 35, linha 44, que é incorporada ao presente documento a título de referência para tal propósito.

[0409] Em determinadas modalidades, os copolímeros em bloco de olefina preparados pelas composições/sistemas catalisadores/processos da presente revelação têm uma densidade de 0,820 g/cm³ a 0,925 g/cm³ (por exemplo, de 0,860 g/cm³ a 0,890 g/cm³). Em algumas modalidades, os copolímeros em bloco de olefina preparados pelas composições/sistemas catalisadores/processos da presente revelação têm um índice de fusão (MI) de 0,1 g/10 min a 1000 g/10 min (por exemplo, de 0,1 g/10 min a 500 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 100 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 50 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 35 g/10 min, de 0,1 g/10 min a 30 g/10, de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min e/ou de 0,1 g/10 min a 15 g/10 min), conforme medido pela ASTM D 1238 (190 °C/2,16 kg). Em determinadas modalidades, os copolímeros em bloco de olefina preparados pelas composições/sistemas catalisadores/processos da presente revelação têm um peso molecular de

10.000 a 250.000 g/mol (por exemplo, de 10.000 a 200.000 g/mol e/ou de 20.000 a 175.000 g/mol). Em determinadas modalidades, os copolímeros em bloco de olefina preparados pelas composições/sistemas catalisadores/processos da presente revelação têm um teor de zinco residual de 50 ppm a 1000 ppm (por exemplo, de 50 ppm a 750 ppm, de 50 ppm a 500 ppm e/ou de 75 ppm a 400 ppm). Em determinadas modalidades, os copolímeros de blocos de olefina da presente revelação têm uma distribuição de peso molecular (MWD ou PDI) inferior a 5,0 (por exemplo, inferior a 4,0, inferior a 3,5, inferior a 3,0, inferior a 2,9, inferior a 2,8, etc.). Em determinadas modalidades, os copolímeros de blocos de olefina da presente revelação têm uma resistência termomecânica (TMA) superior a 100 °C.

EXEMPLOS

METODOLOGIAS

[0410] Eficiência combinada do catalisador: A eficiência combinada do catalisador é calculada dividindo-se a massa (por exemplo, o número de gramas ($g_{\text{polímero}}$)) do copolímero em bloco de olefina preparado pela massa (por exemplo, o número total de gramas (g_{metal})) de metal de ambos os procatalisadores.

[0411] Análise SymRAD HT-GPC: Os dados de peso molecular foram determinados por análise de um cromatógrafo híbrido de permeação auxiliada por robô de alta temperatura construído com Symyx/Dow (Sym-RAD-GPC). As amostras de polímero foram dissolvidas por aquecimento durante 120 minutos a 160 °C em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) a uma concentração de 10 mg/ml estabilizada por 300 ppm de hidroxil tolueno butilado (BHT). Cada amostra foi então diluída para 1 mg/ml imediatamente antes da injeção de uma alíquota de 250 µl da amostra. O GPC foi equipado com duas colunas de Polimer Labs PLgel de 10 µm MIXED-B (300 x 10 mm) a uma taxa de fluxo de 2,0 ml/minuto a 160 °C. A detecção da amostra foi realizada com o uso de um detector PolyChar IR4 no modo de concentração. Utilizou-se uma

calibração convencional de padrões de poliestireno estreito (PS) com unidades aparentes ajustadas a homo-polietileno (PE) com o uso de coeficientes de Mark-Houwink conhecidos para PS e PE em TCB a essa temperatura.

[0412] Análise de Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC): A temperatura de fusão (T_m), a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c) e o Calor do Material Fundido são medidos por calorimetria por varredura diferencial (DSC Q2000, TA Instruments, Inc.) com o uso de um perfil de temperatura Aquecimento-Resfriamento-Aquecimento. As amostras de DSC em panela aberta de 3 a 6 mg de polímero são aquecidas primeiramente da temperatura ambiente até o ponto de definição a 10 °C por minuto. Os traços são analisados individualmente com o uso do software TA Universal Analysis ou do software TA Instruments TRIOS software.

[0413] Densidade: As medições de densidade são realizadas de acordo com ASTM D792.

[0414] Índice de fusão: I_2 e I_{10} são medidos de acordo com ASTM D-1238 (190 °C; 2,16 kg e 10 kg).

[0415] Espectroscopia de RMN de ^{13}C : A espectroscopia de RMN de ^{13}C é uma das várias tecnologias conhecidas na técnica para medir a incorporação de comonômeros em um polímero. Um exemplo dessa técnica é descrito para a determinação do teor de comonômero para copolímeros de etileno/ α -olefina em Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry e Physics, C29 (2 & 3), 201 a 317 (1989)), que é no presente documento incorporado a título de referência na totalidade do mesmo. O procedimento básico para a determinação do teor de comonômero de um interpolímero de etileno/olefina envolve a obtenção de um espectro de RMN de ^{13}C em condições em que a intensidade dos picos correspondentes aos diferentes átomos de carbono em uma amostra é diretamente proporcional ao número total de núcleos que contribuem para a amostra. Os métodos para assegurar essa proporcionalidade são conhecidos na técnica e envolvem a concessão de tempo suficiente para relaxamento após um

pulso, o uso de técnicas de desacoplamento de portas, agentes de relaxamento e semelhantes. A intensidade relativa de um pico ou grupo de picos é obtida na prática a partir de sua integral gerada por computador. Depois de obter o espectro e integrar os picos, esses picos associados ao comonômero são atribuídos. Essa atribuição pode ser feita por referência a espectros conhecidos ou literatura, ou por síntese e análise de compostos modelo ou pelo uso de comonômeros marcados isotopicamente. A % em mol do comonômero pode ser determinada pela razão dos números inteiros correspondentes ao número de mols de comonômero em relação aos números inteiros correspondentes ao número de mols de todos os monômeros no interpolímero, conforme descrito na referência de Randall mencionada acima.

[0416] A porcentagem em peso de segmento mole e porcentagem em peso de segmento duro de um interpolímero de etileno/olefina da presente revelação é determinada por DSC, e o % em mol do comonômero no segmento mole de um interpolímero de etileno/olefina da presente revelação é determinada por espectroscopia de RMN de ^{13}C e os métodos descritos no documento nº WO 2006/101966 A1 que é incorporado ao presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0417] Análise de RMN de ^{13}C : As amostras são preparadas com a adição de aproximadamente 2,7 g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- d^2 /ortodiclorobenzeno a 0,2 g de amostra em um tubo de RMN de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seu conteúdo a 150 °C. Os dados são coletados com o uso de um espectrômetro JEOL Eclipse™ 400 MHz, espectrômetro Bruker 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity Plus™ 400 MHz que correspondem a uma frequência de ressonância ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos com o uso de 256 transientes por arquivo de dados com um atraso de repetição de pulso de 6 segundos. A fim de obter uma relação sinal-ruído mínima para análise quantitativa, vários arquivos de dados são adicionados juntos. A largura espectral é 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de 32K pontos de

dados. As amostras são analisadas a 120 °C em uma sonda de banda larga de 10 mm. A incorporação de comonômero é determinada com o uso do método de tríade de Randall (Randall, J. C., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201 a 317 (1989), que é no presente documento incorporado a título de referência na totalidade do mesmo.

[0418] Método padrão CRYSTAF: Distribuições de ramificação são determinadas por fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) com o uso de uma unidade CRYSTAF 200 comercialmente disponível junto à PolymerChar, Valência, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4 triclorobenzeno a 160 °C (0,66 mg/ml) por 1 hora e estabilizados a 95 °C por 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30 °C a uma taxa de resfriamento de 0,2 °C/min. Um detector infravermelho é usado para medir as concentrações de solução de polímero. A concentração solúvel cumulativa é medida à medida que o polímero cristaliza ao mesmo tempo que a temperatura é diminuída. O derivado analítico do perfil cumulativo reflete a distribuição ramificada de cadeia curta do polímero.

[0419] A temperatura e a área de pico de CRYSTAF são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no Software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de busca de pico do CRYSTAF identifica um pico de temperatura como máximo na curva dW/dT e a área entre as maiores inflexões positivas em ambos os lados do pico identificado na curva derivativa. A fim de calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos têm um limite de temperatura de 70 °C e parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1 e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

[0420] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina da presente revelação podem ser ainda caracterizados por um índice de bloco médio (ABI), conforme determinado pelos métodos da WO 2006/101966 A1, que é no presente documento incorporado por referência em sua totalidade.

[0421] ATREF: Análise analítica do fracionamento por

eluição de aumento de temperatura (ATREF) é realizada de acordo com o método descrito na USP 4.798.081. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno, e permite-se que a mesma cristalice em uma coluna que contém um suporte inerte (granalha de aço inoxidável) com a redução lenta da temperatura para 20 °C a uma taxa de resfriamento de 0,1 °C/min. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada por eluição da amostra de polímero cristalizado a partir da coluna com o aumento lento da temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120 °C a uma taxa de 1,5 °C/min.

[0422] Fracionamento de Polímero por TREF:

Fracionamento por TREF em larga escala de TREF é realizado dissolvendo 15 a 20 g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), agitando por 4 horas a 160 °C. A solução de polímero é forçada por nitrogênio de 15 psig (100 kPa) a uma coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6 cm x 12 cm), embalada com uma mistura 60:40 (v:v) de malha 30-40 (600-425 µm) esferas de vidro esféricas de qualidade técnica (disponíveis na Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e em aço inoxidável, trefilado com fio de corte de 0,028" (0,7 mm) de diâmetro (disponível em Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120). A coluna é imersa em uma camisa de óleo termicamente controlada, definida inicialmente para 160 °C. A coluna é primeiro resfriada balisticamente a 125 °C, depois resfriada lentamente a 20 °C a 0,04 °C por minuto e mantida por uma hora. O TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min, ao passo que a temperatura é aumentada a 0,167 °C por minuto.

[0423] As porções de aproximadamente 2.000 ml de eluente da coluna preparativa de TREF são coletadas em um coletor de fração aquecido de 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração com o uso de um evaporador rotativo até restarem cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. Permite-se que as soluções concentradas repousem durante a noite antes de adicionar excesso de metanol, filtrar e enxaguar (aproximadamente 300 a 500 ml de metanol, incluindo o enxágue final). A etapa de filtração é realizada

em uma estação de filtração auxiliada a vácuo de 3 posições com o uso de papel de filtro revestido com politetrafluoretileno de 5,0 µm (disponível na Osmonics Inc., nº de catálogo Z50WP04750). As frações filtradas são secas durante a noite em um forno a vácuo a 60 °C e pesadas em uma balança analítica antes de mais testes.

[0424] Teor residual de zinco (ppm) pode ser medido pelo procedimento padrão da indústria, como balanço de massa ou método de fluorescência de raios-X (XRF).

[0425] Razões de reatividade: Razões de reatividade dos procatalisadores de polimerização de olefinas podem ser determinadas pela discussão e pelas fórmulas matemáticas acima.

[0426] CEF: A análise de distribuição de comonômeros é realizada com Fracionamento de Eluição de Cristalização (CEF) (PolymerChar, Espanha) (Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71 a 79 (2007)) equipado com detector IR-4 (PolymerChar, Espanha) e um detector de difusão de luz de dois ângulos Modelo 2040 (Precision Detectors, atualmente Agilent Technologies). O detector IR-4 ou IR-5 é usado. Uma coluna de proteção de 10 ou 20 microns de 50X4,6 mm (PolymerLab, atualmente Agilent Technologies) é instalada imediatamente antes do detector IR-4 ou do detector IR-5 no forno do detector. São obtidos orto-diclorobenzeno (ODCB, 99% de grau de anidro) e 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol ("BHT", número de catálogo B1378-500G, número de lote 098K0686) da Sigma-Aldrich. O ODCB é destilado antes de ser usado. O gel sílica 40 (tamanho de partícula de 0,2 ~ 0,5 mm, número de catálogo 10181-3) da EMD Chemicals também é obtido. O gel de sílica é seco em uma estufa de vácuo a 160 °C durante cerca de duas horas antes do uso. Oitocentos miligramas de BHT e cinco gramas de gel de sílica são adicionados a dois litros de ODCB. O ODCB também pode ser seco passando-se através uma coluna ou colunas embaladas com gel de sílica. Para o instrumento CEF equipado com um autoamostrador com capacidade de purga de N₂, o gel de sílica 40 é empacotado em duas colunas de aço inoxidável de 300 x 7,5 mm GPC, e as

colunas de gel de sílica 40 são instaladas na entrada da bomba do instrumento CEF para secar ODCB; e nenhum BHT é adicionado à fase móvel. Esse “ODCB que contém BHT e gel de sílica” ou ODCB seco com gel de sílica 40 é agora denominado de “ODCB.” Esse ODCB é aspergido com nitrogênio seco (N₂) por uma hora antes do uso. O nitrogênio seco é de modo que seja obtido passando-se nitrogênio a <620,53 kPa (<90 psig) sobre CaCO₃ e peneiras moleculares de 0,5 nm (5 Å). O nitrogênio resultante deve ter um ponto de orvalho de aproximadamente -73 °C. A preparação da amostra é feita com autoamostrador a 4 mg/ml (salvo quando indicado de outro modo) sob agitação a 160 °C durante 2 horas. O volume de injeção é de 300 µl. O perfil de temperatura do CEF é: cristalização a 3 °C/min de 110 °C a 30 °C, equilíbrio térmico a 30 °C por 5 minutos (incluindo Tempo de Eluição de Fração Solúvel fixado em 2 minutos), eluição a 3 °C/min de 30 °C a 140 °C. A taxa de fluxo durante a cristalização é de 0,052 ml/min. A taxa de fluxo durante a etapa de resfriamento é de 0,052 ml/min. A taxa de fluxo durante a eluição é de 0,50 ml/min. Os dados são coletados em um ponto de dados/segundo. A coluna CEF é embalada com microesferas de vidro a 125 µm ± 6% (MO-SCI Specialty Products) com tubagem de aço inoxidável de 0,31 centímetro (1/8 polegada) de acordo com a Patente nº U.S. 8.372.931. O diâmetro externo da coluna (OD) é de 0,32 centímetro (0,125 polegada). Os parâmetros cruciais necessários para duplicar o método incluem o diâmetro interno da coluna (ID) e o comprimento da coluna (L). A escolha de ID e L deve ser de modo que quando embalada com as microesferas de vidro com diâmetro de 125 µm, o volume interno líquido seja de 2,1 a 2,3 ml. Caso L seja 152 cm, então, ID deve ser 0,206 cm e a espessura da parede deve ser 0,056 cm. Diferentes valores para L e ID podem ser usados, desde que o diâmetro do cordão de vidro seja 125 µm e o volume interno do líquido esteja entre 2,1 e 2,3 ml. A calibração da temperatura da coluna é realizada com o uso de uma mistura de Polietileno Linear de Referência Padrão do Material de Referência NIST 1475a (1,0 mg/ml) e Eicosano (2 mg/ml) em ODCB. A calibração de temperatura CEF consiste em quatro etapas: (1) calcular o volume

de atraso definido como o desvio de temperatura entre a temperatura de pico de eluição medida de Eicosano menos 30,00 °C; (2) Subtração do deslocamento de temperatura da temperatura de eluição dos dados de temperatura bruta do CEF. Observa-se que esse desvio de temperatura é uma função das condições experimentais, tais como a temperatura de eluição, a taxa de fluxo de eluição etc; (3) Criar uma linha de calibração linear que transforme a temperatura de eluição em uma gama de 30,00 °C e 140,00 °C de modo que o polietileno linear NIST 1475a tenha uma temperatura máxima a 101,0 °C e o Eicosano tenha uma temperatura máxima de 30,0 °C; (4) Para a fração solúvel medida isotermicamente a 30 °C, a temperatura de eluição é extrapolada linearmente com o uso de a taxa de aquecimento por eluição de 3 °C/min. As temperaturas do pico de eluição relatadas são obtidas de tal modo que a curva de calibração do teor de comonômero observada coincide com as anteriormente relatadas na Patente US No. 8.372.931.

[0427] TGIC (cromatografia de interação com gradiente térmico de alta temperatura): Um instrumento comercial de fracionamento por eluição de cristalização (CEF) (Polymer Char, Espanha) foi usado para realizar a medição por cromatografia de interação com gradiente térmico de alta temperatura (HT-TGIC ou TGIC) (Cong, et al., *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 3.062 a 3.072). O instrumento CEF está equipado com um detector IR-4 ou um detector IR-5. A grafite foi usada como a fase estacionária em uma coluna HT TGIC (Freddy, A. Van Damme et al., U.S. 8.476.076; Winniford et al., U.S. 8.318.896). Uma única coluna de grafite (250 x 4,6 mm) foi usada para a separação. A grafite é embalada em uma coluna com o uso de uma técnica de empacotamento a seco seguida por uma técnica de empacotamento em pasta (Cong et al., EP 2714226B1 e a referência citada). Uma coluna de aço inoxidável de 8 cm x 0,48 cm (3/16 pol. ID) embalada com contas de vidro de 27 microns (nº de Catálogo GL01918/20-27um, MO-SCI Specialty Products, LLC, Rolla, MO, EUA) foi instalada na frente do detector de infravermelho, no forno superior do instrumento CEF. Os parâmetros experimentais foram: forno de topo/linha de

transferência/temperatura da agulha a 150 °C, temperatura de dissolução a 150 °C, configuração de agitação por dissolução de 2, tempo de estabilização da bomba de 15 segundos, taxa de fluxo da bomba para limpeza da coluna a 0,500 ml/m, vazão da bomba de carga da coluna a 0,300 ml/min, temperatura de estabilização a 150 °C, tempo de estabilização (pré-, antes da carga na coluna) em 2,0 min, tempo de estabilização (pós-pós-carga na coluna) a 1,0 min, tempo SF (fração solúvel) a 5,0 min, taxa de resfriamento de 3,00 ° C/min de 150 °C a 30 °C, vazão durante o processo de resfriamento de 0,04 ml/min, taxa de aquecimento de 2,00 °C/min de 30 °C a 160 °C, tempo isotérmico a 160 °C por 10 min, taxa de fluxo de eluição de 0,500 ml/min e tamanho de loop de injeção de 200 microlitros.

[0428] A taxa de fluxo durante o processo de resfriamento foi ajustada de acordo com o comprimento da coluna de grafite, de modo que todas as frações de polímero devam permanecer na coluna no final do ciclo de resfriamento.

[0429] As amostras foram preparadas pelo amostrador automático PolymerChar a 150 °C, por 120 minutos, a uma concentração de 4,0 mg/ml em ODCB (definido abaixo). O gel de sílica 40 (tamanho de partícula 0,2 ~ 0,5 mm, número de catálogo 10181-3, EMD) foi seco em um forno a vácuo a 160 ° C, por cerca de duas horas, antes do uso. 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (1,6 gramas, BHT, número de catálogo B1378-500G, Sigma-Aldrich) e o gel de sílica 40 (5,0 gramas) foram adicionados a dois litros de orto-diclorobenzeno (ODCB, 99% de grau anidro, Sigma-Aldrich). Para o instrumento CEF equipado com um autoamostrador com capacidade de purga de N₂, o gel de sílica 40 é empacotado em duas colunas de aço inoxidável de 300 x 7,5 mm GPC, e as colunas de gel de sílica 40 são instaladas na entrada da bomba do instrumento CEF para secar ODCB; e nenhum BHT é adicionado à fase móvel. Esse “ODCB que contém BHT e gel de sílica” ou ODCB seco com gel de sílica 40 é agora denominado de “ODCB.” Os dados de TGIC foram processados em uma plataforma de software PolymerChar (Spain) “GPC One”.

A calibração da temperatura foi realizada com uma mistura de cerca de 4 a 6 mg de Eicosane, 14,0 mg de homopolímero isotático de polipropileno iPP (polidispersividade de 3,6 a 4,0 e peso molecular M_w relatado como equivalente de polietileno de 150.000 a 190.000 e polidispersidade (M_w/M_n) de 3,6 a 4,0, em que a temperatura de fusão do iPP DSC foi medida em 158 a 159 °C (método DSC descrito abaixo). 14,0 mg de polietileno HDPE homopolímero (conteúdo zero de comonômero, peso molecular médio ponderado (M_w) relatado como equivalente em polietileno de 115.000 a 125.000 e polidispersividade de 2,5 a 2,8), em um frasco de 10 ml preenchido com 7,0 ml de ODCB. O tempo de dissolução foi de 2 horas a 160 °C.

[0430] O processo de calibração, uma solução de eicosane e HDPE, é usado. Para temperaturas de eluição na faixa de 30 °C a 150 °C, o processo consiste nas seguintes etapas:

[0431] Extrapolar a temperatura de eluição para cada uma das etapas isotérmicas durante a eluição, de acordo com a taxa de aquecimento (demonstrada na Figura 3). A Figura 3 mostra a extrapolação da temperatura de eluição para calibração da temperatura TGIC. A linha sólida são dados experimentais. A linha tracejada é a extrapolação da temperatura de eluição para duas etapas isotérmicas.

[0432] Calcular o volume do atraso. Alterar a temperatura (eixo geométrico x) correspondente ao cromatograma do canal de medição IR (eixo geométrico y), para que o pico máximo do Eicosane (eixo geométrico y) seja coincidente com a temperatura de eluição a 30,0 °C. O volume de atraso é calculado a partir da diferença de temperatura (30 °C - a temperatura real de eluição do pico máximo de Eicosane) dividida pela taxa de aquecimento do método e depois multiplicada pela taxa de fluxo de eluição.

[0433] Ajustar cada temperatura de eluição registrada com esse mesmo ajuste de volume de atraso.

[0434] Aumentar linearmente a taxa de aquecimento, de modo que a referência de HDPE observada tenha uma temperatura máxima

de pico de eluição de 150,0 °C, ao mesmo tempo que a temperatura máxima de pico de eluição de Eicosane permanece em 30,0 °C.

[0435] A temperatura de pico do polipropileno será observada na faixa de 116,0 a 117,0 °C, que é uma das validações do método de calibração. Pelo menos 20 copolímeros aleatórios de etileno-octeno foram feitos com um catalisador de local único que tem e que tem o Mw (peso molecular médio ponderado de etileno equivalente) na faixa de 36.000 a 150.000 e polidispersão de 2,0 a 2,2. A temperatura de pico de eluição medida de cada copolímero de etileno-octeno (Tp) e o conteúdo de octeno (% em peso) do copolímero seguem a correlação especificada na Figura 4. A Figura 4 é a temperatura de pico de eluição (Tp) dos copolímeros de etileno-octeno produzidos por catalisadores de sítio único versus a % em peso de octeno. A distribuição do peso molecular é medida de acordo com a referência (Cong et al., *Macromolecule*, 2011, 44 (8), 3.062 a 3.072). O teor de octeno é medido por RMN de ¹³C de acordo com (Li et al., US 7.608.668 e referências citadas).

[0436] O processamento de dados para amostras de polímero de TGIC é descrito abaixo.

[0437] Um solvente em branco (injeção de solvente puro) foi executado nas mesmas condições experimentais que as amostras de polímero. O processamento de dados para amostras de polímero inclui: subtração do branco do solvente para cada canal do detector, extrapolação da temperatura conforme descrito no processo de calibração, compensação da temperatura com o volume de atraso determinado pelo processo de calibração e ajuste no eixo da temperatura de eluição para 30 °C e faixa de 160 °C, calculada a partir da taxa de aquecimento da calibração.

[0438] O cromatograma (canal de medição do detector IR-4 ou IR-5) foi integrado ao software PolymerChar "GPC One". Uma linha de base reta foi desenhada a partir da diferença visível, quando o pico cai para uma linha de base plana (aproximadamente um valor zero no cromatograma subtraído em branco) a alta temperatura de eluição e a região

mínima do sinal do detector no lado de alta temperatura da fração solúvel (SF).

[0439] O limite superior de integração da temperatura é estabelecido com base na diferença visível quando o pico cai na região da linha de base plana (aproximadamente um valor zero no cromatograma subtraído em branco). O limite de integração de temperatura mais baixa é estabelecido com base no ponto de interseção da linha de base com o cromatograma, incluindo a fração solúvel.

[0440] A fração solúvel (SF) é definida como a porcentagem em peso do material eluído incluindo e abaixo de 34,0 °C

Materiais que eluem como solúvel fração%

$$= 100X \frac{\int_{\text{limite temperatura de integração inferior}}^{34,0} IR - 4dT}{\int_{\text{limite temperatura de integração inferior}}^{\text{Superior temperatura de integração inferior}} IR - 4dT}$$

[0441] Método DSC usado para medir a temperatura de fusão do polipropileno de homopolímero especificado em HT-TGIC:

[0442] O ponto de fusão é determinado com o uso de um calorímetro de varredura diferencial (DSC). Em relação ao DSC, a temperatura na taxa de fluxo de calor máxima em relação a uma linha de base linear é usada como o ponto de fusão. A linha de base linear é construída a partir do início da fusão (acima da temperatura de transição vítrea) e até o final do ponto de fusão. Por exemplo, a temperatura pode ser aumentada da temperatura ambiente para 200 °C a 10 °C/min, mantida a 200 °C por 5 min, diminuída para 0 °C a 10 °C/min, mantida a 0 °C por 5 min e depois a temperatura pode ser aumentada de 0 °C a 200 °C a 10 °C/min, e os dados podem ser obtidos a partir deste segundo ciclo de aquecimento.

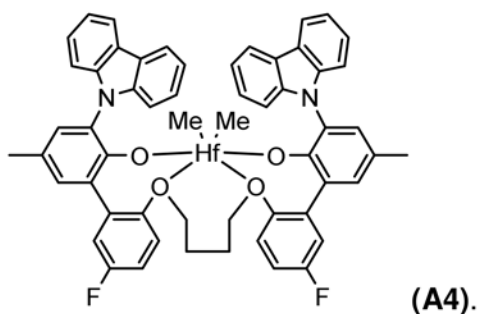
EXEMPLOS DE TRABALHO

[0443] Os exemplos a seguir ilustram modalidades da presente revelação, porém não devem ser limitativos de modo algum. De modo mais específico, os exemplos a seguir não limitativos demonstram combinações

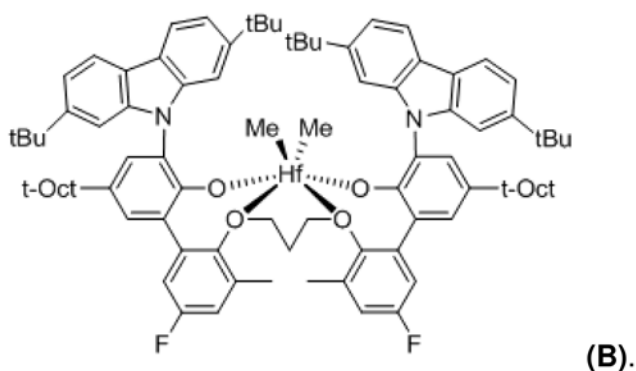
inventivas de CSA e de catalisador duplo com capacidade para produzir copolímeros em bloco de olefina com propriedades desejáveis com eficiência de catalisador comercialmente aceitável e controle de processo a temperaturas elevadas do reator (por exemplo, iguais ou superiores a 150 °C).

COMPONENTES DE PROCATALISADOR

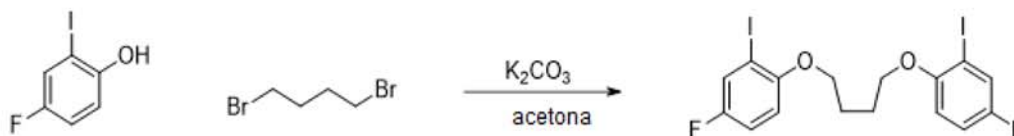
[0444] Um procatalisador não limitativo exemplificativo que se enquadra no escopo do primeiro procatalisador de polimerização de olefinas (A) da presente revelação (Procatalisador (A4)) tem a estrutura mostrada abaixo:



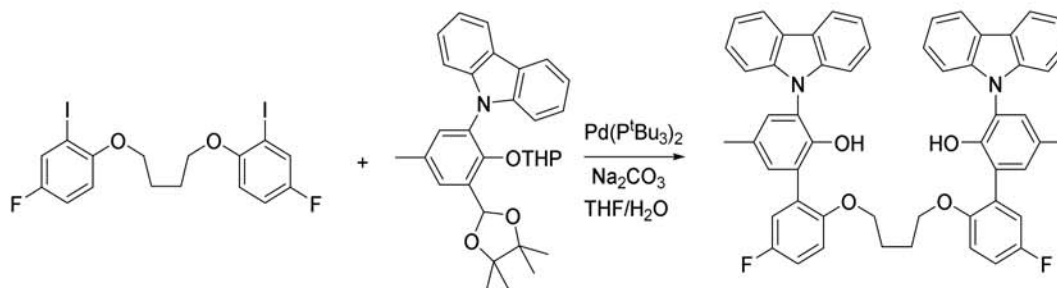
[0445] Um procatalisador não limitativo exemplificativo que se enquadra no escopo do segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) da presente revelação (Procatalisador (B)) tem a seguinte estrutura:



SÍNTESE DO PROCATALISADOR (A4)

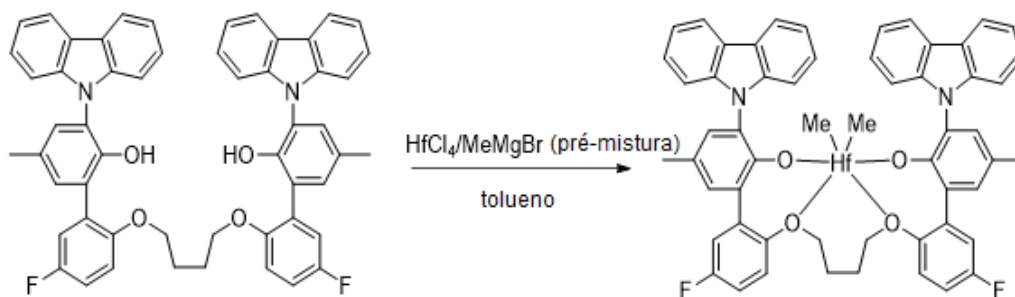


[0446] 2-iodo-4-fluorofenol (14,2 g, 59,6 mmol) e 1,4-dibromobutano (3,6 ml 30 mmol) são combinados em acetona (200 ml) e agitados ao refluxo durante 3 dias. A mistura é resfriada, filtrada e concentrada sob vácuo. O resíduo é dissolvido em diclorometano (150 ml) e lavado com KOH (50 ml, 3 N) e K_2CO_3 saturado (2 x 50 ml). Em seguida, a fração orgânica é seca sobre $MgSO_4$ e concentrada para produzir um pó branco. O pó branco é lavado e sonificado em hexanos, resfriado, filtrado e seco sob vácuo para produzir o produto desejado (12,22 g, 77,3%). RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,49 (dd, $J = 7,7, 3,1$ Hz, 2H), 7,01 (td, $J = 8,4, 3,1$ Hz, 2H), 6,74 (dd, $J = 9,0, 4,6$ Hz, 2H), 4,08 (d, $J = 5,3$ Hz, 4H), 2,16 - 2,01 (m, 4H).



[0447] O bis (iodeto de arila) (10,0 g, 18,9 mmol), o éster boronato (18,2 g, 37,7 mmol), THF (200 ml) e uma solução de Na_2CO_3 (12,0 g, 113 mmol) em água (50 ml) são colocados em um balão de 500 ml de 2 garrafas e são purgados com nitrogênio por 15 minutos. O catalisador de paládio é adicionado a uma solução em THF. A reação é aquecida a 65 °C e agitada durante a noite. O produto protegido desejado precipita como uma formação sólida branca ao longo da reação. A mistura é então arrefecida, filtrada e o sólido branco é lavada com água. O sólido é então transferido para um balão limpo e suspenso em uma mistura de MeOH/THF. Ácido clorídrico (5 gotas) é adicionado à solução, e a solução é aquecida ao refluxo durante a noite durante o tempo em

que a suspensão se dissolve completamente. A solução é resfriada, filtrada e concentrada para produzir um óleo acastanhado. O restante líquido livre é decantado e descartado. O óleo marrom viscoso restante cristaliza lentamente como um sólido acastanhado ao permanecer em metanol por vários dias. Este sólido é coletado por filtração, dissolvido em diclorometano e passado através de um tampão de sílica ($R_f \sim 1$ em diclorometano). A solução vermelha clara resultante da eluição com diclorometano é coletada e concentrada para produzir um sólido vermelho que é sonicado com éter dietílico, filtrado e seco para produzir o composto alvo como um sólido rosado esbranquiçado (14,98 g, 96%). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,25 – 7,99 (m, 4H), 7,29 (ddd, $J = 8,2, 7,1, 1,3$ Hz, 4H), 7,25 – 7,19 (m, 6H), 7,19 – 7,12 (m, 8H), 7,00 (ddd, $J = 9,0, 7,7, 3,1$ Hz, 2H), 6,72 (dd, $J = 9,0, 4,5$ Hz, 2H), 6,10 (s, 2H), 3,88 – 3,64 (m, 4H), 2,33 (s, 6H), 1,63 (t, $J = 3,2$ Hz, 4H).



[0448] A adição de brometo de metilmagnésio (0,812 ml, 3 M, 2,4 mmol) a tetracloreto de háfnio (0,195 g, 0,609 mmol) é realizada em uma suspensão de tolueno (20 ml) a $-35\text{ }^\circ\text{C}$. A reação é agitada aquecendo um pouco mais de 20 minutos. Em seguida, essa solução é transferida para uma solução do ligante em tolueno (10 ml). A solução é agitada durante a noite após o que o solvente é removido sob alto vácuo. O resíduo é extraído com diclorometano (15 ml) e filtrado. Em seguida, o diclorometano é removido sob alto vácuo para produzir o produto como um sólido esbranquiçado (0,325 g, 52%). RMN de ^1H (400 MHz, Benzene- d_6) δ 8,19 – 8,11 (m, 2H), 8,05 (dt, $J = 7,6, 1,0$ Hz, 2H), 7,44 (tt, $J = 8,9, 0,9$ Hz, 4H), 7,32 (ddd, $J = 8,2, 7,1, 1,3$ Hz, 2H),

7,28 – 7,20 (m, 4H), 7,21 – 7,09 (m, 5H), 7,09 (dd, J = 2,3, 0,8 Hz, 2H), 7,02 (ddt, J = 7,9, 1,4, 0,7 Hz, 1H), 6,92 (dd, J = 2,3, 0,8 Hz, 2H), 6,82 (dd, J = 9,2, 3,2 Hz, 2H), 6,57 (ddd, J = 9,1, 7,2, 3,2 Hz, 2H), 4,60 (dd, J = 9,1, 4,9 Hz, 2H), 3,89 – 3,68 (m, 2H), 3,21 (dd, J = 11,6, 4,4 Hz, 2H), 2,11 (d, J = 1,4 Hz, 8H), 0,68 – 0,48 (m, 2H), 0,40 (d, J = 13,3 Hz, 2H), -1,17 (s, 6H),

SÍNTESE DO PROCATALISADOR (B)

[0449] O procatalisador (B) é sintetizado através de métodos conhecidos dos pessoas versadas na técnica, incluindo os revelados no documento WO 2014/105411, que é incorporado no presente documento em sua totalidade.

EXEMPLOS DE POLIMERIZAÇÃO

DADOS DE POLIMERIZAÇÃO DE REATOR EM BATELADA

[0450] O procatalisador não limitativo exemplificativo (B) descrito acima é usado em uma polimerização em lote do reator. A polimerização em lote do reator é realizada de acordo com os seguintes procedimentos não limitativos e com as condições de processo das Tabelas 1A e 1B. Além disso, o TGIC para a polimerização em lote do reator é fornecido na Figura 2A.

[0451] Um reator em lote de autoclave de 2 l foi carregado com 509 ml de Isopar®E e 57 g de 1-octeno. Uma solução de 10 micromol de MMAO-3A (como uma solução 0,1 M da Akzo Nobel) diluída com 15 ml de tolueno foi adicionada ao reator pressionando um pequeno cilindro. A agitação começou, e o reator foi pressurizado a 1,14 mpa (165 psi) com etileno. O reator e o conteúdo foram aquecidos a 170 °C com o uso de uma manta de aquecimento. Em um porta-luvas, 0,06 micromol do procatalisador B (como uma solução 0,001 M) foram misturados com 0,072 micromol (como uma solução 0,005 M) de CoCat 1 em um tubo de injeção de aço pequeno. Foram adicionadas três alíquotas de 5 ml de tolueno, e o tubo de injeção selado foi retirado da caixa

de luvas e anexado ao reator de batelada. Uma vez que o reator estava na pressão e temperatura corretas, o conteúdo do tubo de injeção foi adicionado por pressão de nitrogênio. A pressão do etileno foi mantida por alimentação sob demanda e a temperatura do reator foi mantida com o uso de uma serpentina de resfriamento interna. Após 10 minutos, a agitação foi interrompida e a válvula de descarga inferior foi aberta para esvaziar o conteúdo do reator para um pote de descarga. O conteúdo do recipiente foi despejado em bandejas e colocado em um local ventilado para remover o solvente a granel, e o polímero resultante foi seco em um forno a vácuo a 140 °C durante a noite. Copolímero de etileno-octeno de rendimento: 19,9 g. Densidade 0,940 g/ml PM = 262,315 g/mol, MWD = 2,39. T_m = 125 °C.

TABELA 1A.

Ex.	Temperatura (°C)	IsoparE (g)	Octeno (g)	Pressão mPA (Psi)	Et. Inicial (g)	Tempo de execução (min)
1A	170	509	57	165	16,9	3

TABELA 1B.

Ex.	Catalisador		Cocat . (μmol)	MMA O (μmol)	Exotérmica (°C)	Etileno adicionado (g)	Rendimento (em g)	Cat. Eficiência. (gpoli/gmetal)
	Tip o	(μmol)						
1A	B	0,06	0,072	10	3,4	17,3	19,9	1.858.181

POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO CONTÍNUA.

[0452] Os procatalisadores não limitativos exemplificativos descritos acima são usados para polimerizar copolímeros de blocos de olefinas em polimerizações agitadas contínuas. As polimerizações

agitadas contínuas são realizadas em um reator de tanque agitado contínuo de 100 ml (CSTR) de acordo com os procedimentos não limitativos a seguir e com as condições de processo das Tabelas 1 a 3. As propriedades dos copolímeros de blocos de olefinas polimerizadas com os procatalisadores não limitativos exemplares da presente revelação são apresentadas na Tabela 4.

[0453] Com referência às tabelas, "Cat1" se refere a um primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A), "Cat2" se refere a um segundo procatalisador de polimerização de olefina (B), "CoCat 1" se refere a $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, um cocatalisador exemplificativo, "CoCat2" se refere a [TEA], um cocatalisador exemplificativo e "CSA" se refere a DEZ, um agente de transferência de cadeia exemplificativo. "(A4)" e "(B)" se referem a procatalisadores (A4) e (B), respectivamente.

[0454] As matérias-primas (etileno, 1-octeno) e o solvente do processo (SBP100/140, comercialmente disponível na Shell) são purificados antes da introdução no ambiente de reação. O hidrogênio é fornecido em cilindros pressurizados, como um grau de alta pureza e não é adicionalmente purificado. O trietilalumínio (TEA), disponível comercialmente na Akzo Nobel, é usado como um eliminador de impurezas. O dietilzinco (DEZ), comercialmente disponível na Akzo Nobel, é usado como um agente de transferência em cadeia. Os componentes individuais do catalisador (procatalisadores, cocatalisadores) são diluídos manualmente em lotes para concentrações específicas de componentes com solvente purificado e são adicionados ao reator sob uma pressão positiva de nitrogênio. O cocatalisador é $[\text{HNMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, disponível comercialmente na Boulder Scientific. Todos os fluxos de alimentação de reação são controlados com medidores de fluxo de massa e/ou controladores isco que controlam suas bombas isco correspondentes.

[0455] O solvente é ajustado para uma taxa de fluxo lenta à medida que o reator começa a aquecer. O monômero, o comonômero e o hidrogênio são alimentados ao reator a uma temperatura controlada entre 110 °C e 120 °C. O reator corre líquido com a alimentação do reator (etileno,

hidrogênio 1-octeno e solvente do processo) entrando no reator pela parte inferior e saindo no topo. O reator é aquecido com óleo quente e a pressão normal do processo é de 28 bar. O catalisador é alimentado ao reator para alcançar uma conversão especificada de etileno. O cocatalisador é alimentado com base em uma razão em mol especificada (1,2 equivalentes em mol) para o componente pró-catalisador. O TEA e o DEZ compartilham a mesma linha que o cocatalisador. O fluxo de TEA se baseia na concentração de Al no reator ou em uma razão molar especificada para o componente catalisador. O fluxo DEZ se baseia na concentração de Zn no polímero. Uma vez alinhado e com tempo para coletar amostra, o efluente do reator de polimerização (que contém solvente, monômero, comonômero, hidrogênio, componentes de catalisador e polímero fundido) sai do reator e uma solução de eliminação de catalisador é injetada na cadeia para finalizar a polimerização. Quando não coleta a amostra, o conteúdo flui para um balde de lixo separado.

TABELA 1

Ex .	Temperatura de reator (°C)	Pressão (Mpa (PSIG))	Taxa de alimentação CSA (μmol/min)	Taxa de alimentação C2 (g/min)	Taxa de alimentação C8 (g/min)	H2 (SCCM)	Tempo (min)
1	150	400	7,5	0,65	1,04	0	9
2	150	400	15	0,65	1,04	0	9
3	150	400	15	0,65	0,82	0	9
4	170	400	7,5	0,65	1,04	0	9
5	170	400	3,8	0,65	0,70	0	8
6	180	400	2,0	0,65	0,70	0	8

TABELA 2

Ex	Cat	Cat	Metal	Metal	Alimentação	Alimentação	Alimentação
----	-----	-----	-------	-------	-------------	-------------	-------------

	1	2	do Cat1 (g/mol)	do Cat2 (g/mol)	o do Cat1 (μ mol/min)	o do Cat2 (μ mol/min)	total do catalisador (gcatmetal/min)
1	(A4)	(B)	178,5	178,5	0,090	0,007	1,73E-05
2	(A4)	(B)	178,5	178,5	0,055	0,004	1,05E-05
3	(A4)	(B)	178,5	178,5	0,068	0,85	1,43E-05
4	(A4)	(B)	178,5	178,5	0,210	0,87	4,33E-05
5	(A4)	(B)	178,5	178,5	0,144	0,85	3,02E-05
6	(A4)	(B)	178,5	178,5	0,110	0,85	2,32E-05

TABELA 3

Ex.	Cadei as de polím eros por CSA	Metal/polí mero CSA (ppm)	Eficiência de cat. combinad o (g _{polímero} /g metal)	Metal total do catali sador (ppm)	Razõe s de catali sador	Razõe s do ativad or	Taxa de Alimen tação (ml/mi n)	Taxa total de alimen tação (g/min)
1	3,03	444	63.973	2,4	0,9	1,2	9	7,09
2	2,89	804	115.849	1,5	0,9	1,2	9	7,09
3	2,78	934	73.442	2,0	0,8	1,2	9	7,09
4	4,56	439	25.808	6,0	0,9	1,2	9	7,16
5	4,78	275	29.511	3,9	0,9	1,2	9,75	7,67
6	6,91	158	35.653	3,0	0,8	1,2	9,75	7,66

TABELA 4

Ex.	1	2	3	4	5	6
Densidade (g/cm ³)	0,865	0,862	0,878	0,865	0,881	0,887
DSC, Tg (°C)	-61,2	-63,6	-64	-64,8	-61,5	-56,9

DSC, Tm (°C)	118	118	119	116	120	120
DSC (J/g)	18,04	23,6	47,49	46,45	54,06	60,39
DSC, cristalinidade (290 J/g) (%)	6	8	16	16	19	21
Mw	112.715	61.441	56.453	75.925	117.310	157.477
Mn	48.658	28.104	25.168	32.635	49.818	59.884
PDI	2,32	2,19	2,24	2,33	2,35	2,63
Taxa de rendimento de polímero (g/min)	1,10	1,22	1,05	1,12	0,89	0,83
Conversão de C2(%)	91,6	95,4	96,4	91,4	92,1	90,1
C2 (g/100 ml)	0,47	0,26	0,20	0,46	0,40	0,49
C8 (g/100 ml)	3,82	3,31	2,64	3,39	2,39	2,84
Conversão de C8 (%)	57	63	63	61	56	46
Densidade do bloco rígido (g/ml)	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942	0,942
Densidade de bloco macio (g/ml)	0,854	0,854	0,854	0,854	0,854	0,854
Fração em peso do bloco rígido	0,14	0,10	0,29	0,13	0,33	0,40
Fração em peso de bloco mole	0,86	0,90	0,71	0,87	0,67	0,60

[0456] Conforme visto nos exemplos, a combinação de CSA e catalisador duplo da invenção produz copolímeros em bloco de olefina com PDI desejável e peso molecular com boa eficiência combinada de catalisador a temperaturas elevadas do reator tão altas quanto 180 °C. Isso é surpreendente e inesperado, pois o estado da técnica não demonstrou uma combinação de CSA e catalisador duplo com capacidade para produzir copolímeros em bloco de olefina com propriedades desejáveis com eficiência catalisadora comercialmente aceitável e controle de processo a uma

temperatura tão alta do reator.

[0457] Além disso, as Figuras 2B a 2D fornecem os TGICs para os Exemplos 1, 3 e 5 das polimerizações em solução contínua, respectivamente. Conforme observado nas Figuras 2B a 2D, há um comonômero significativo na região em que a alta densidade deve ser eluída.

[0458] A seguir, são exemplos de modalidades não limitativas da presente revelação e combinações dos mesmos.

MODALIDADES ESPECÍFICAS

[0459] A seguir, são exemplos de modalidades não limitativas da presente revelação e combinações dos mesmos.

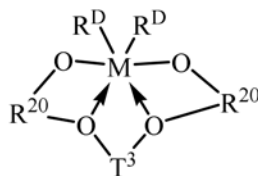
1. Composição que compreende um produto de mistura ou reação resultante da combinação:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e

(C) um agente de transferência de cadeia,

[0460] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I):



(I), em que:

[0461] M é zircônio ou háfnio;

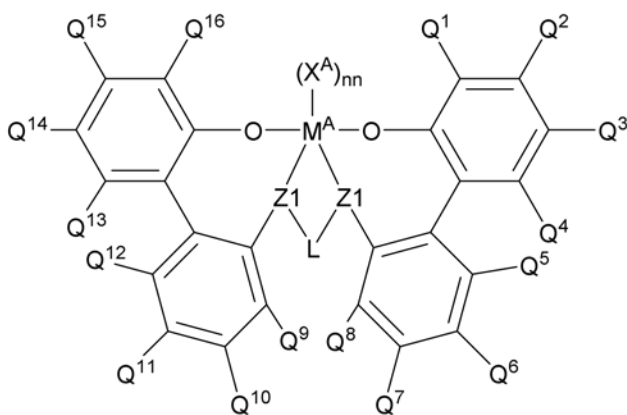
[0462] R²⁰ independentemente, em cada ocorrência, é um grupo aromático divalente ou grupo aromático inertemente substituído que contém de 5 a 20 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0463] T³ é um grupo hidrocarboneto divalente ou

silano que tem de 3 a 20 átomos sem contar hidrogênio ou um derivado inertemente substituído do mesmo; e

[0464] R^D , independentemente em cada ocorrência, é um grupo ligante monovalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio, ou dois grupos R^D juntos são um grupo ligante divalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio; e

[0465] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II):



(II), em que:

[0466] M^A é titânio, zircônio ou háfnio, sendo que cada um está independentemente em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; e

[0467] nn é um número inteiro de 0 a 3, e em que quando nn é 0, X^A está ausente; e

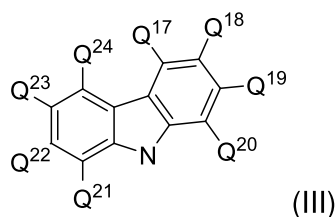
[0468] Cada X^A , independentemente, é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; ou dois X^A s são unidos para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; e

[0469] X^A e nn são escolhidos de modo que o complexo ligante-metal de fórmula (II) seja neutro no geral; e

[0470] Cada $Z1$ é independentemente, O, S, $N(C_1-C_{40})$ hidrocarbila ou $P(C_1-C_{40})$ hidrocarbila; e

[0471] L é (C₃-C₄₀)hidrocarbilenos ou (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos, em que o (C₃-C₄₀)hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de 3 átomos de carbono e 10 átomos de carbono que liga os átomos de Z1 na Fórmula (II) (ao qual L é ligado) e o (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos de carbono que liga os átomos de Z1 na Fórmula (II), em que cada um de 3 a 10 átomos da estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos de carbono do (C₃-C₄₀)hetero-hidrocarbilenos é independentemente um átomo carbono ou heteroátomo, em que cada heteroátomo é independentemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^{C1})₂, Ge(R^{C1})₂, P(R^P), ou N(R^N), em que cada R^{C1} é independentemente (C₁-C₃₀)hidrocarbila, cada R^P é (C₁-C₃₀)hidrocarbila; e cada R^N é (C₁-C₃₀)hidrocarbila ou está ausente; e

[0472] Q¹, Q¹⁶ ou os dois compreendem a Fórmula (III) e, de preferência, Q¹ e Q¹⁶ são iguais; e



[0473] Q¹⁻²⁴ são selecionados a partir do grupo que consiste em uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila, (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila, Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)-, átomo de halogênio, átomo de hidrogênio e uma combinação dos mesmos

[0474] Quando Q²² é H, então, Q¹⁹ é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0475] Quando Q¹⁹ é H, então, Q²² é uma

(C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0476] De preferência, tanto Q²² quanto Q¹⁹ são uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0477] Quando Q⁸ é H, então, Q⁹ é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0478] Quando Q⁹ é H, então, Q⁸ é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0479] De preferência, tanto Q⁸ quanto Q⁹ são uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0480] De modo opcional, dois ou mais grupos Q (por exemplo, de Q⁹⁻¹⁵, Q⁹⁻¹³, Q⁹⁻¹², Q²⁻⁸, Q⁴⁻⁸, Q⁵⁻⁸) podem ser combinados juntos em estruturas em anel, sendo que tais estruturas em anel têm de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio;

[0481] Cada um dentre os grupos arila, heteroarila, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1},

$R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, hidrocarbilenos e hetero-hidrocarbilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^S ;

[0482] Cada R^S é independentemente um átomo de halogênio, uma substituição de polifluoro, substituição de perfluoro, (C_1-C_{18}) alquila não substituída, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , R_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$, ou $R_2NC(O)-$ ou dois dentre R^S são obtidos juntos para formar um (C_1-C_{18}) alquilenos insubstituído, sendo que R é independentemente uma (C_1-C_{18}) alquila insubstituída;

[0483] De modo opcional, dois ou mais grupos Q (por exemplo, dentre Q^{17-24} , Q^{17-20} , Q^{20-24}) pode ser combinados em estruturas em anel, sendo que tais estruturas em anel têm de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio.

[0484] Cada um dentre os grupos arila, heteroarila, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, hidrocarbilenos e hetero-hidrocarbilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^S ; e

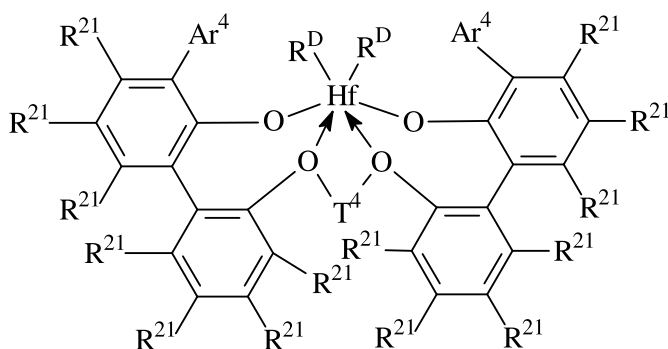
[0485] Cada R^S é independentemente um átomo de halogênio, uma substituição de polifluoro, substituição de perfluoro, (C_1-C_{18}) alquila não substituída, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , R_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$, ou $R_2NC(O)-$ ou dois dentre R^S são obtidos juntos para formar um (C_1-C_{18}) alquilenos insubstituído, sendo que R é independentemente uma (C_1-C_{18}) alquila insubstituída; e

2. A composição da modalidade 1 que compreende adicionalmente (D) um ativador.

3. A composição de qualquer uma das modalidades anteriores, em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) e o

segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) têm razões de reatividade respectivas r_{1A} e r_{1B} , de modo que a razão (r_{1A}/r_{1B}) sob as condições de polimerização seja 0,5 ou menos.

4. A composição de qualquer uma das modalidades anteriores, em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante da seguinte estrutura:



, em que:

[0486] Ar^4 , independentemente, em cada ocorrência, é C_{6-20} arila ou derivados inertemente substituídos da mesma, especialmente 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, naftila, antracen-5-ila, 1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-ila;

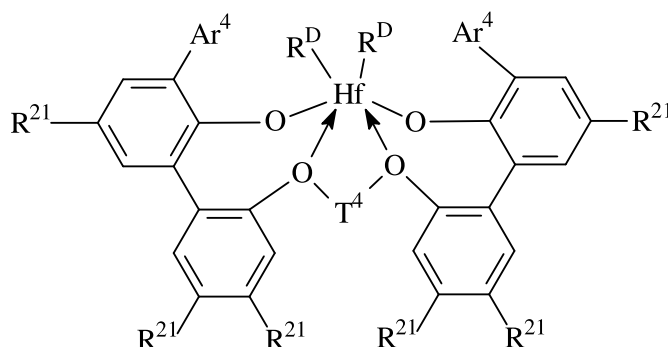
[0487] T^4 , independentemente, em cada ocorrência, é um grupo propileno-1,3-di-ila, um grupo bis(alquileno) ciclo-hexan-1,2-di-ila, ou um derivado inertemente substituído dos mesmos substituídos por substituintes de 1 a 5 grupos alquila, arila ou aralquila que têm derivados até 20 carbonos cada;

[0488] R^{21} independentemente, em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, ou tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, alcóxi ou amino de até 50 átomos sem contagem de hidrogênio; e

[0489] R^D , independentemente, em cada ocorrência, é um grupo halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou 2 grupos R^D em combinação são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadiolo ou tri-hidrocarbilsilila bivalente de até 40 átomos

sem contagem de hidrogênio.

5. A composição de qualquer uma das modalidades anteriores, em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) é um complexo metal-ligante que tem a seguinte estrutura:



, em que:

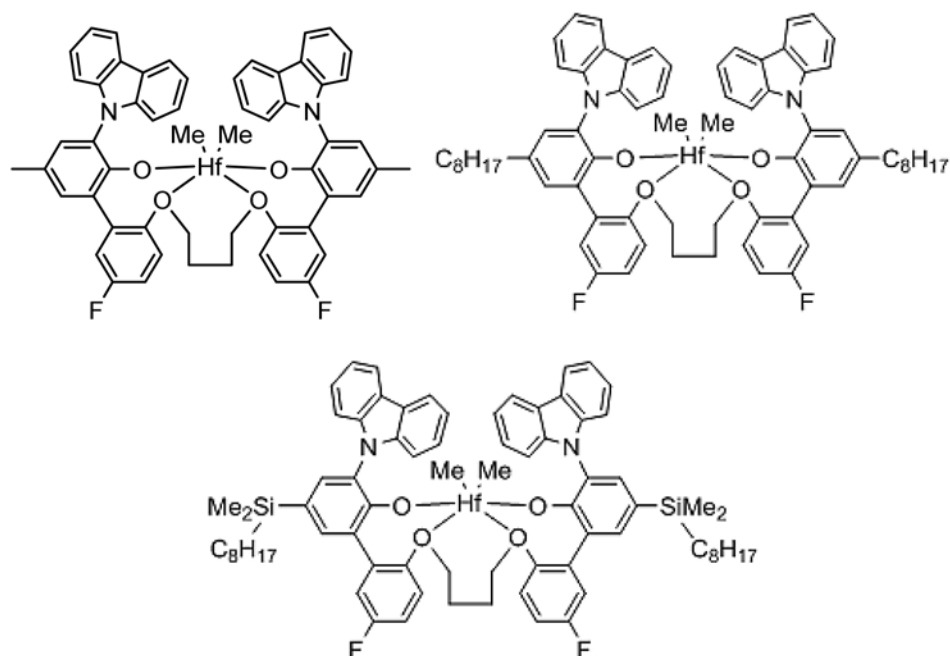
[0490] Ar^4 , independentemente, em cada ocorrência, é 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila ou antracen-5-ila,

[0491] R^{21} independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, alcóxi ou amina de até 50 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0492] T^4 é propano-1,3-di-ila ou bis(metileno)ciclohexan-1,2-di-ila; e

[0493] R^D independentemente, em cada ocorrência, é halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contagem de hidrogênio, ou 2 grupos R^D juntos são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadi-ila ou hidrocarbilsilanodi-ila de até 40 átomos sem contagem de hidrogênio.

6. A composição de qualquer uma das modalidades anteriores, em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) é selecionado a partir do grupo que consiste em:



7. A composição de qualquer uma das modalidades anteriores, em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) tem a seguinte estrutura:



8. A composição de qualquer uma das modalidades anteriores, em que o agente de transferência de cadeia é um composto de alumínio, zinco ou gálio que contém pelo menos um substituinte hidrocarbila com 1 a 12 carbonos.

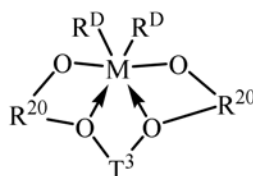
9. Um sistema catalisador de polimerização de olefina que compreende:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina, e

(C) um agente de transferência de cadeia,

[0494] em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I):



(I), em que:

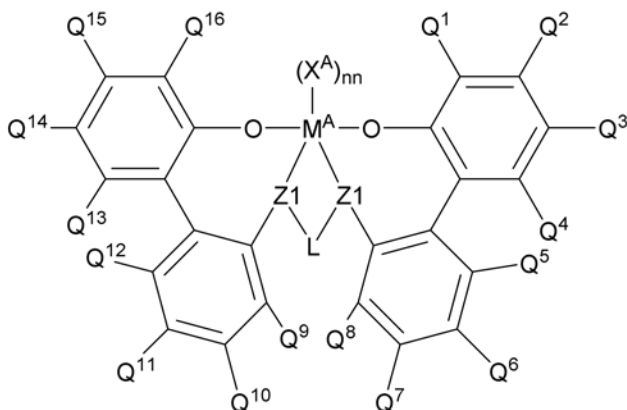
[0495] M é zircônio ou háfnio;

[0496] R^{20} independentemente, em cada ocorrência, é um grupo aromático divalente ou grupo aromático inertemente substituído que contém de 5 a 20 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0497] T^3 é um grupo hidrocarboneto divalente ou silano que tem de 3 a 20 átomos sem contar hidrogênio ou um derivado inertemente substituído do mesmo; e

[0498] R^D , independentemente em cada ocorrência, é um grupo ligante monovalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio, ou dois grupos R^D juntos são um grupo ligante divalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio; e

[0499] em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II):



(II), em que:

[0500] M^A é titânio, zircônio ou háfnio, sendo que cada um está independentemente em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; e

[0501] nn é um número inteiro de 0 a 3, e em que quando nn é 0, X^A está ausente; e

[0502] Cada X^A , independentemente, é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; ou dois X^A s são unidos para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; e

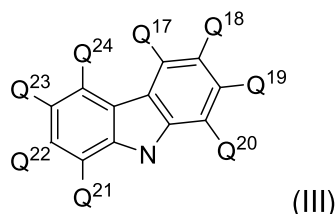
[0503] X^A e nn são escolhidos de modo que o complexo ligante-metal de fórmula (II) seja neutro no geral; e

[0504] Cada $Z1$ é independentemente, O, S, $N(C_1-C_{40})$ hidrocarbila ou $P(C_1-C_{40})$ hidrocarbila; e

[0505] L é (C_3-C_{40}) hidrocarbilenos ou (C_3-C_{40}) hetero-hidrocarbilenos, em que o (C_3-C_{40}) hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de 3 átomos de carbono e 10 átomos de carbono que liga os átomos de $Z1$ na Fórmula (II) (ao qual L é ligado) e o (C_3-C_{40}) hetero-hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos de carbono que liga os átomos de $Z1$ na Fórmula (II), em que cada um de 3 a 10 átomos da estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos de carbono do (C_3-C_{40}) hetero-hidrocarbilenos é independentemente um átomo carbono ou heteroátomo, em que cada

heteroátomo é independentemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^{C1})₂, Ge(R^{C1})₂, P(R^P), ou N(R^N), em que cada R^{C1} é independentemente (C₁-C₃₀)hidrocarbila, cada R^P é (C₁-C₃₀)hidrocarbila; e cada R^N é (C₁-C₃₀)hidrocarbila ou está ausente; e

[0506] Q¹, Q¹⁶ ou os dois compreendem a Formula (III) e, de preferência, Q¹ e Q¹⁶ são iguais; e



[0507] Q¹⁻²⁴ são selecionados a partir do grupo que consiste em uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila, (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila, Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)-, átomo de halogênio, átomo de hidrogênio e uma combinação dos mesmos;

[0508] Quando Q²² é H, então, Q¹⁹ é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0509] Quando Q¹⁹ é H, então, Q²² é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0510] De preferência, tanto Q²² quanto Q¹⁹ são uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0511] Quando Q^8 é H, então, Q^9 é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0512] Quando Q^9 é H, então, Q^8 é uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0513] De preferência, tanto Q^8 quanto Q^9 são uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, NO₂, CN, CF₃, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)- ou átomo de halogênio; e/ou

[0514] De modo opcional, dois ou mais grupos Q (por exemplo, de Q^{9-15} , Q^{9-13} , Q^{9-12} , Q^{2-8} , Q^{4-8} , Q^{5-8}) podem ser combinados juntos em estruturas em anel, sendo que tais estruturas em anel têm de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio;

[0515] Cada um dentre os grupos arila, heteroarila, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)-, hidrocarbilenos e hetero-hidrocarbilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^S;

[0516] Cada R^S é independentemente um átomo de halogênio, uma substituição de polifluoro, substituição de perfluoro, (C₁-C₁₈)alquila não substituída, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, ou R₂NC(O)- ou dois dentre R^S são obtidos juntos para formar um (C₁-C₁₈)alquilenos insubstituído, sendo que R é independentemente uma (C₁-

C₁₈)alquila insubsituída;

[0517] De modo opcional, dois ou mais grupos Q (por exemplo, dentre Q¹⁷⁻²⁴, Q¹⁷⁻²⁰, Q²⁰⁻²⁴) pode ser combinados em estruturas em anel, sendo que tais estruturas em anel têm de 3 a 50 átomos no anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio;

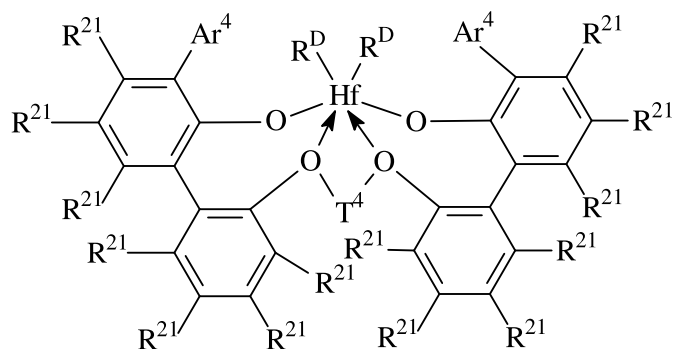
[0518] Cada um dentre os grupos arila, heteroarila, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, Si(R^{C1})₃, Ge(R^{C1})₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^{C1}, SR^{C1}, R^{C1}S(O)-, R^{C1}S(O)₂-, (R^{C1})₂C=N-, R^{C1}C(O)O-, R^{C1}OC(O)-, R^{C1}C(O)N(R)-, (R^{C1})₂NC(O)-, hidrocarbilenos e hetero-hidrocarbilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^S; e

[0519] Cada R^S é independentemente um átomo de halogênio, uma substituição de polifluoro, substituição de perfluoro, (C₁-C₁₈)alquila não substituída, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, ou R₂NC(O)- ou dois dentre R^S são obtidos juntos para formar um (C₁-C₁₈)alquilenos insubsituídos, sendo que R é independentemente uma (C₁-C₁₈)alquila insubsituída; e

10. O sistema catalisador da modalidade 9 que compreende adicionalmente (D) um ativador.

11. O sistema catalisador da modalidade 9 ou 10, em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) e o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) têm razões de reatividade respectivas r_{1A} e r_{1B}, de modo que a razão (r_{1A}/r_{1B}) sob condições de polimerização seja 0,5 ou menos.

12. O sistema catalisador de qualquer uma das modalidades 9 a 11, em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante da seguinte estrutura:



, em que:

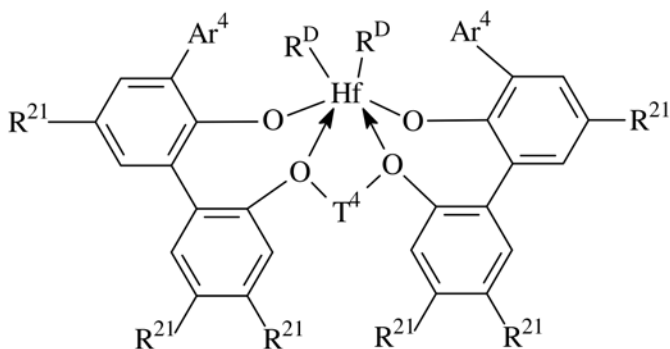
[0520] Ar^4 , independentemente, em cada ocorrência, é C_{6-20} arila ou derivados inertemente substituídos da mesma, especialmente 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, naftila, antracen-5-ila, 1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-ila;

[0521] T^4 , independentemente, em cada ocorrência, é um grupo propileno-1,3-di-ila, um grupo bis(alquileno) ciclo-hexan-1,2-di-ila, ou um derivado inertemente substituído dos mesmos substituídos por substituintes de 1 a 5 grupos alquila, arila ou aralquila que têm derivados até 20 carbonos cada;

[0522] R^{21} independentemente, em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, ou tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, alcóxi ou amino de até 50 átomos sem contagem de hidrogênio; e

[0523] R^D , independentemente, em cada ocorrência, é um grupo halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou 2 grupos R^D em combinação são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbídila ou tri-hidrocarbilsilila bivalente de até 40 átomos sem contagem de hidrogênio.

13. O sistema catalisador de qualquer uma das modalidades 9 a 12, em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) é um complexo metal-ligante que tem a seguinte estrutura:



, em que:

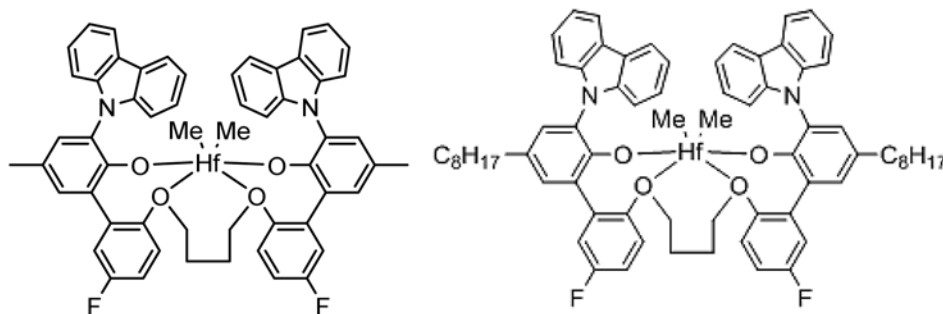
[0524] Ar^4 , independentemente, em cada ocorrência, é 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila ou antracen-5-ila,

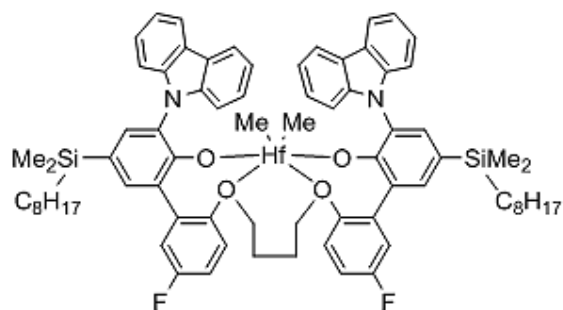
[0525] R^{21} independentemente, em cada ocorrência, é hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, tri-hidrocarbilsilil-hidrocarbila, alcóxi ou amina de até 50 átomos sem contagem de hidrogênio;

[0526] T^4 é propano-1,3-di-ila ou bis(metileno)ciclohexan-1,2-di-ila; e

[0527] R^D independentemente, em cada ocorrência, é halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contagem de hidrogênio, ou 2 grupos R^D juntos são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadi-ila ou hidrocarbilsilanodi-ila de até 40 átomos sem contagem de hidrogênio.

14. O sistema catalisador de qualquer uma das modalidades 9 a 13, em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) é selecionado a partir do grupo que consiste em:





15. O sistema catalisador de qualquer uma das modalidades 9 a 14, em que o segundo procatalisador de polimerização de olefinas (B) tem a seguinte estrutura:



16. O sistema catalisador de qualquer uma das modalidades 9 a 15, em que o agente de transferência de cadeia é um composto de alumínio, zinco ou gálio que contém pelo menos um substituinte hidrocarbila com 1 a 12 carbonos.

17. Um processo para a preparação de um copolímero de múltiplos blocos que compreende o contato de um ou mais monômeros polimerizáveis de adição em condições de polimerização de adição com uma composição de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 8 ou um sistema catalisador de polimerização de olefina das modalidades 9-16.

18. Um processo para a preparação de um copolímero de múltiplos blocos que compreende o contato de etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente de etileno sob condições de

polimerização de adição com uma composição de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 8 ou um sistema catalisador de polimerização de olefina das modalidades 9 a 16.

19. Um processo para a preparação de um copolímero de múltiplos blocos que compreende colocar em contato etileno e uma alfa-olefina C3-8 sob condições de polimerização de adição com uma composição de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 8 ou um sistema catalisador de polimerização de olefina das modalidades 9 a 16.

20. O processo de acordo com qualquer uma das modalidades 17 a 19, em que o processo é um processo contínuo de solução.

21. O processo da modalidade 20, em que o processo é realizado a uma temperatura igual ou superior a 150 °C.

22. Um copolímero de múltiplos blocos preparado pelo processo de acordo com qualquer uma das modalidades 17 a 21.

23. O copolímero de múltiplos blocos da modalidade 22 em que o copolímero em múltiplos blocos compreende, na forma polimerizada, um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, sendo que o copolímero que contém no mesmo dois ou mais segmentos ou blocos que têm teor de comonômeros, cristalinidade, tática, homogeneidade, densidade, ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea diferentes, de preferência, o dito copolímero que possuiu uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, inferior a 3,0, com mais preferência inferior a 2,8.

24. Um copolímero de múltiplos blocos da modalidade 22, em que o copolímero em múltiplos blocos compreende, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolímeroizáveis, sendo que o dito copolímero que contém no mesmo dois ou mais segmentos ou blocos que tem teor do comonômero, cristalinidade, tática, homogeneidade, densidade, ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea diferentes, de preferência, o dito copolímero que possuiu uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, inferior a 3,0, com mais preferência, inferior a 2,8.

25. Um derivado funcionalizado do copolímero de múltiplos blocos da modalidade 22.

26. Um copolímero de múltiplos blocos da modalidade 22 que compreende o mesmo na forma de um filme, pelo menos uma camada de um filme multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um tecido não tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado por sopro, um artigo roto-moldado ou um adesivo.

REIVINDICAÇÕES

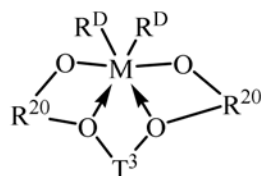
1. Sistema catalisador de polimerização de olefina caracterizado pelo fato de que compreende:

(A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefinas,

(B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina e

(C) um agente de transporte de cadeia,

em que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (I):



(I), em que:

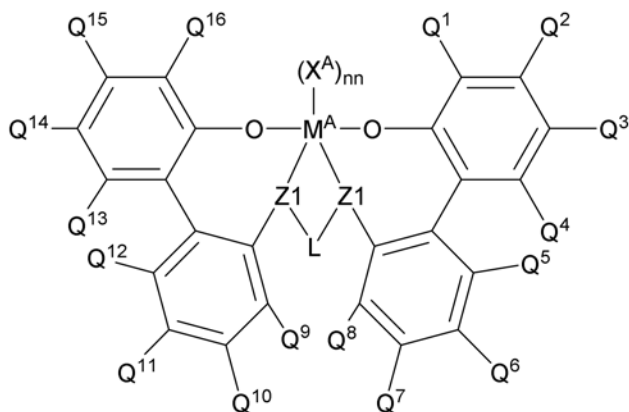
M é zircônio ou háfnio;

R^{20} independentemente, em cada ocorrência, é um grupo aromático divalente ou grupo aromático inertemente substituído que contém de 5 a 20 átomos sem contar hidrogênio;

T^3 é um grupo hidrocarboneto divalente ou silano que tem de 3 a 20 átomos sem contar hidrogênio ou um derivado inertemente substituído do mesmo; e

R^D independentemente em cada ocorrência é um grupo ligante monovalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio, ou dois grupos R^D em conjunto são um grupo ligante divalente de 1 a 20 átomos, sem contar hidrogênio; e

em que o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) compreende um complexo metal-ligante de Fórmula (II):



(II), em que:

M^A é titânio, zircônio ou háfnio, sendo que cada um está independentemente em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; e

nn é um número inteiro de 0 a 3, e em que quando nn é 0, X^A está ausente; e

cada X^A , independentemente, é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; ou dois X^A s são tomados em conjunto para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; e

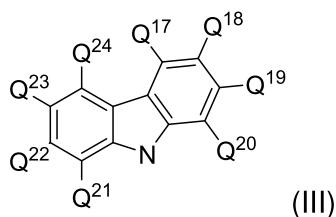
X^A e nn são escolhidos de tal maneira que o complexo de metal-ligante de Fórmula (II) seja, no geral, neutro; e

cada $Z1$ é independentemente O, S, $N(C_1-C_{40})$ hidrocarbila ou $P(C_1-C_{40})$ hidrocarbila; e

L é (C_3-C_{40}) hidrocarbilenos ou (C_3-C_{40}) hetero-hidrocarbilenos, em que o (C_3-C_{40}) hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de ligação de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que liga os átomos de $Z1$ na Fórmula (II) (à qual L está ligado) e o (C_3-C_{40}) hetero-hidrocarbilenos tem uma porção que compreende uma estrutura principal de ligação de 3 a 10 átomos que liga os átomos de $Z1$ na Fórmula (II), em que cada um dos 3 a 10 átomos da estrutura principal de ligação de 3 átomos a 10 átomos do (C_3-C_{40}) hetero-hidrocarbilenos é independentemente um átomo ou heteroátomo de carbono, em que cada heteroátomo é independentemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^{C1})₂, Ge(R^{C1})₂, P(R^P) ou N(R^N), em

que, independentemente, cada R^{C1} é (C₁-C₃₀)hidrocarbila, cada R^P é (C₁-C₃₀)hidrocarbila; e cada R^N é (C₁-C₃₀)hidrocarbila ou ausente; e

Q^1 , Q^{16} ou ambas compreendem a Fórmula (III), e preferencialmente Q^1 e Q^{16} são o mesmo; e



Q^{1-24} são selecionados do grupo que consiste em um (C₁-C₄₀)hidrocarbila, (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, átomo de halogênio, átomo de hidrogênio e combinação do mesmo;

quando Q^{22} é H, então Q^{19} é um (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$ ou átomo de halogênio; e/ou

quando Q^{19} é H, então Q^{22} é um (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$ ou átomo de halogênio; e/ou

preferencialmente, Q^{22} e Q^{19} são ambos uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$ ou átomo de halogênio; e/ou

quando Q^8 é H, então Q^9 é um (C₁-C₄₀)hidrocarbila; (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila; $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$ ou átomo de halogênio; e/ou

quando Q^9 é H, então Q^8 é um (C_1-C_{40}) hidrocarbila; (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbila; $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$ ou átomo de halogênio; e/ou

preferencialmente, Q^8 e Q^9 são ambos uma (C_1-C_{40}) hidrocarbila; (C_1-C_{40}) hetero-hidrocarbila; $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , NO_2 , CN , CF_3 , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$ ou átomo de halogênio; e/ou

opcionalmente, dois ou mais grupos Q (por exemplo, a partir de Q^{9-15} , Q^{9-13} , Q^{9-12} , Q^{2-8} , Q^{4-8} , Q^{5-8}) podem combinar-se conjuntamente em estruturas em anel, com tais estruturas em anel tendo de 3 a 50 átomos no anel, excluindo quaisquer átomos de hidrogênio;

cada um dos grupos arila, heteroarila, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$, hidrocarbilenos e hetero-hidrocarbilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^S ;

cada R^S é independentemente um átomo de halogênio, substituição de polifluor, substituição de perfluor, (C_1-C_{18}) alquila não substituída, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , R_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$ ou $R_2NC(O)-$, ou dois do R^S são unidos para formar um (C_1-C_{18}) alquilenos não substituído, em que cada R independentemente é uma (C_1-C_{18}) alquila não substituída;

opcionalmente, dois ou mais grupos Q (por exemplo, de Q^{17-24} , Q^{17-20} , Q^{20-24}) podem combinar-se em estruturas em anel, com tais estruturas em anel tendo de 3 a 50 átomos em o anel excluindo quaisquer átomos de hidrogênio;

cada um dos grupos arila, heteroarila, hidrocarbila, hetero-hidrocarbila, $Si(R^{C1})_3$, $Ge(R^{C1})_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^{C1} , SR^{C1} , $R^{C1}S(O)-$, $R^{C1}S(O)_2-$, $(R^{C1})_2C=N-$, $R^{C1}C(O)O-$, $R^{C1}OC(O)-$, $R^{C1}C(O)N(R)-$, $(R^{C1})_2NC(O)-$,

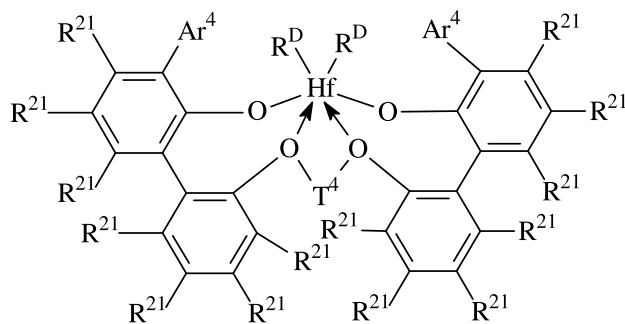
hidrocarbilenos e hetero-hidrocarbilenos é independentemente não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^S ; e

cada R^S é independentemente um átomo de halogênio, substituição de polifluór, substituição de perfluór, (C_1-C_{18}) alquila não substituída, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , R_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$ ou $R_2NC(O)-$ ou dois do R^S são unidos para formar um (C_1-C_{18}) alquilenos não substituído, em que cada R independentemente é uma (C_1-C_{18}) alquila não substituída.

2. Sistema catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda (D) um ativador.

3. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) e o segundo procatalisador de polimerização de olefina (B) têm razões de reatividade respectivas r_{1A} e r_{1B} , de modo que a razão (r_{1A}/r_{1B}) sob condições de polimerização seja 0,5 ou menos.

4. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) compreende um complexo metal-ligante da seguinte estrutura:



, em que:

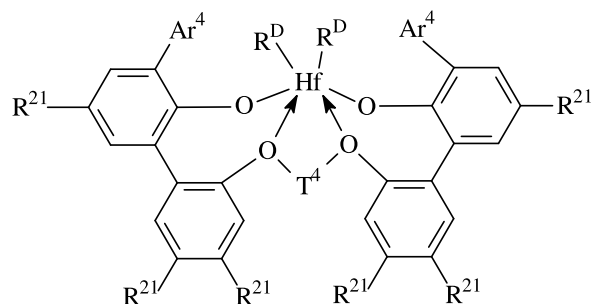
Ar^4 é, independentemente, em cada ocorrência, C_{6-20} arila ou derivados inertemente substituídos da mesma, especialmente 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, naftila, antracen-5-ila, 1,2,3,4,6,7,8,9-octa-hidroantracen-5-ila;

T^4 é, independentemente, em cada ocorrência um grupo propileno-1,3-di-ila, um grupo bis(alquileno)ciclo-hexan-1,2-di-ila ou um derivado inerte substituído dos mesmos substituído com 1 a 5 substituintes alquila, arila ou aralquila que têm derivados até 20 carbonos cada;

R^{21} é, independentemente, em cada ocorrência hidrogênio, halo, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila ou tri-hidrocarbilsililhidrocarbila, alcóxi ou amino de até 50 átomos sem contar hidrogênio; e

R^D é, independentemente, em cada ocorrência, halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou 2 grupos R^D em conjunto são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadi-ila ou tri-hidrocarbilsilila divalente de até 40 átomos sem contar hidrogênio.

5. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) é um complexo metal-ligante que tem a seguinte estrutura:



, em que:

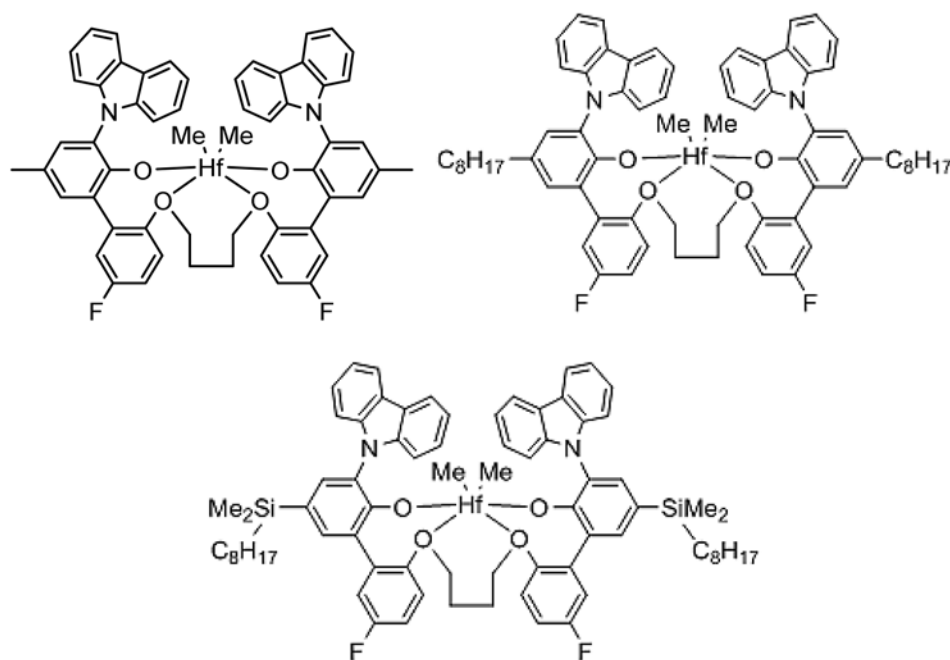
Ar^4 é, independentemente, em cada ocorrência 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila ou antracen-5-ila,

R^{21} é, independentemente, em cada ocorrência hidrogênio, halo, hidrocarbila, tri-hidrocarbilsilila, tri-hidrocarbilsililhidrocarbila, alcóxi ou amina de até 50 átomos sem contar hidrogênio;

T^4 é propano-1,3-di-ila ou bis(metileno)ciclo-hexan-1,2-di-ila; e

R^D é, independentemente, em cada ocorrência halo ou um grupo hidrocarbila ou tri-hidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou 2 grupos R^D juntos são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadi-ila ou hidrocarbilsilanodi-ila de até 40 átomos sem contar hidrogênio.

6. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o primeiro procatalisador de polimerização de olefina (A) é selecionado do grupo que consiste em:



7. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o segundo procatalisador de polimerização de olefinas (B) tem a seguinte estrutura:



8. Sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o agente de transferência de cadeia é um composto de alumínio, zinco ou gálio que contém pelo menos um substituinte hidrocarbila que tem de 1 a 12 carbonos.

9. Processo para preparar um copolímero de múltiplos blocos caracterizado pelo fato de que compreende colocar em contato um ou mais monômeros polymerizáveis por adição sob condições de polymerização de adição com um sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

10. Processo para preparar um copolímero de múltiplos blocos caracterizado pelo fato de que compreende colocar em contato etileno e pelo menos um comonômero copolymerizável diferente de etileno sob condições de polymerização de adição com um sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

11. Processo para preparar um copolímero de múltiplos blocos caracterizado pelo fato de que compreende colocar em contato etileno e uma C3-8alfa-olefina sob condições de polymerização de adição com um sistema catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, em que o processo é caracterizado pelo fato de que é um processo de solução contínuo.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, em que o processo é caracterizado pelo fato de que é realizado a uma temperatura igual ou superior a 150 °C.

14. Copolímero de múltiplos blocos caracterizado pelo fato de que é preparado pelo processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 13.

15. Copolímero de múltiplos blocos, de acordo com a reivindicação 14, em que o copolímero de múltiplos blocos é caracterizado pelo fato de que compreende, na forma polimerizada, um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, sendo que o copolímero contém nele dois ou mais segmentos ou blocos que diferem no conteúdo de comonômero, cristalinidade, taticidade, homogeneidade, densidade, ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea, preferencialmente o referido copolímero possuindo uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , inferior a 3,0, mais preferencialmente inferior a 2,8.

FIG. 1

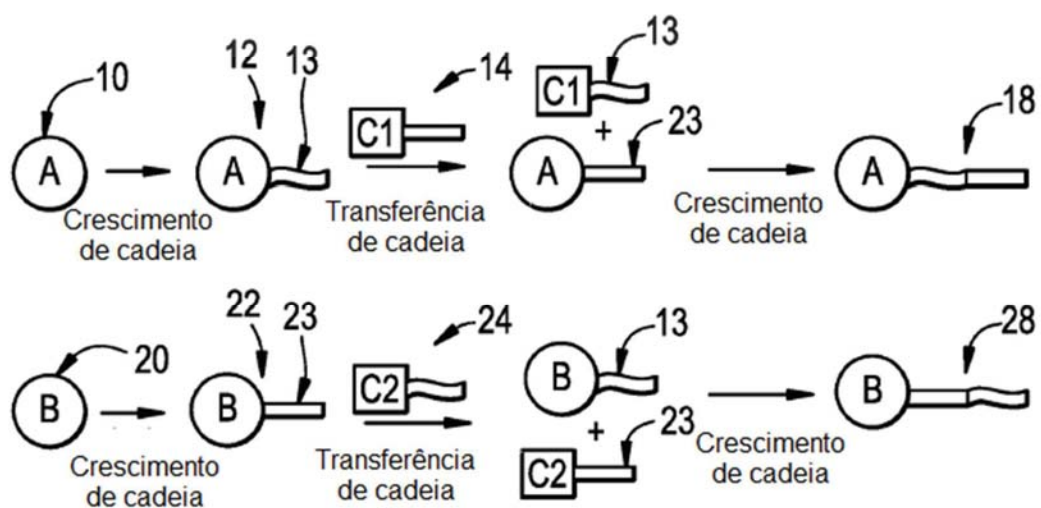


FIG. 2A

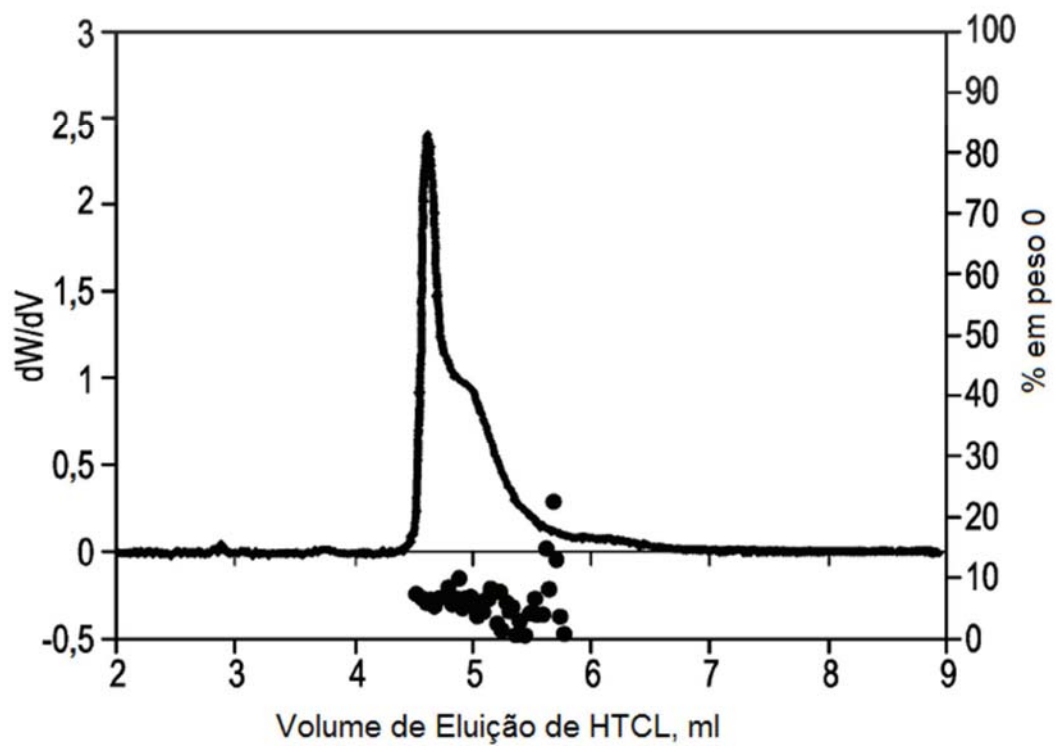


FIG. 2B

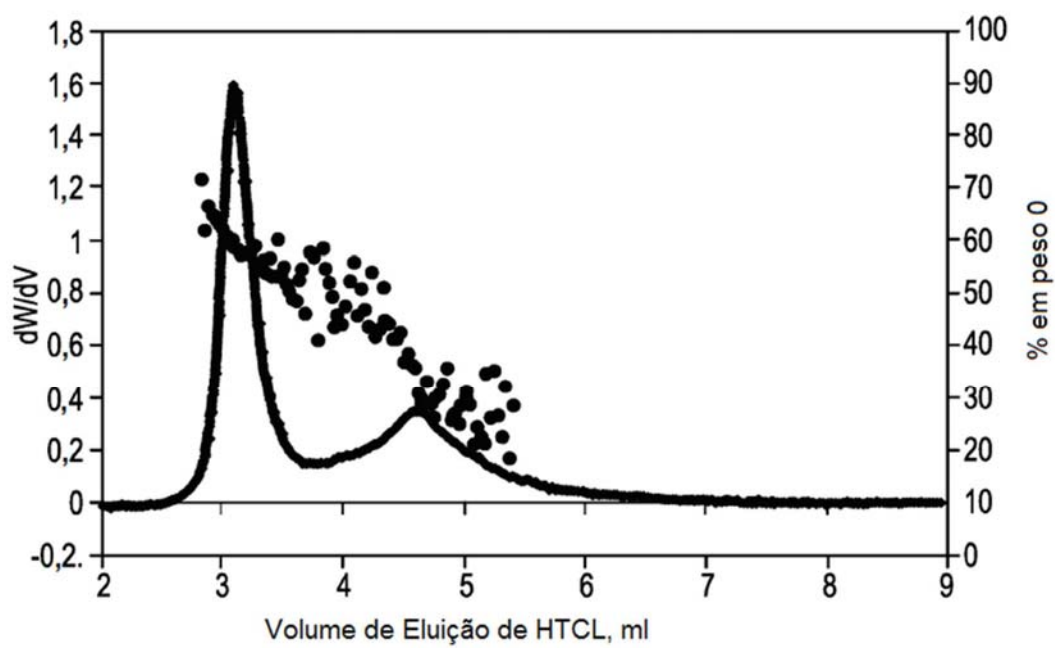


FIG. 2C

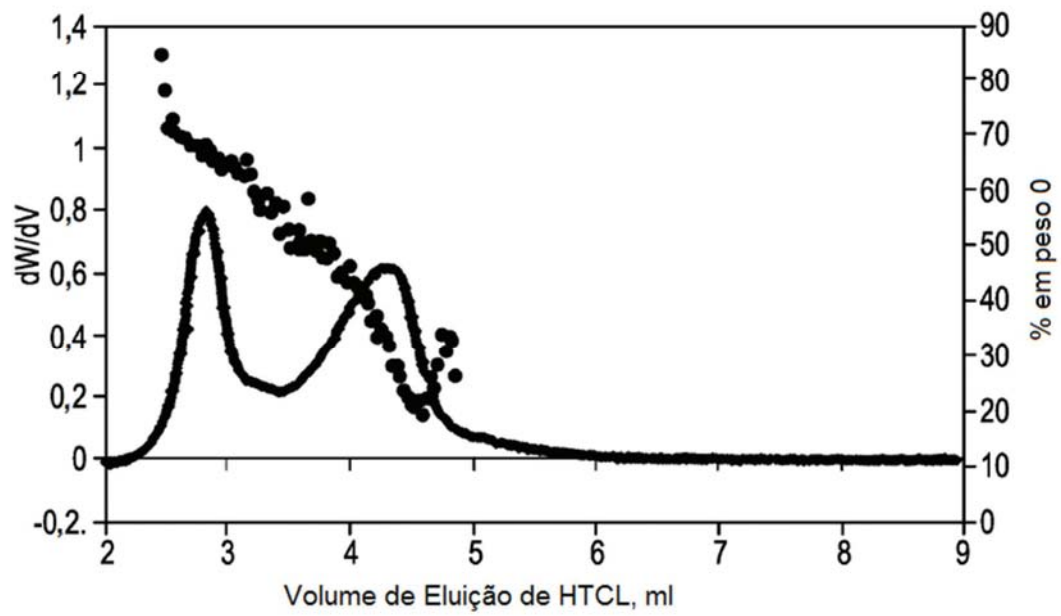


FIG. 2D

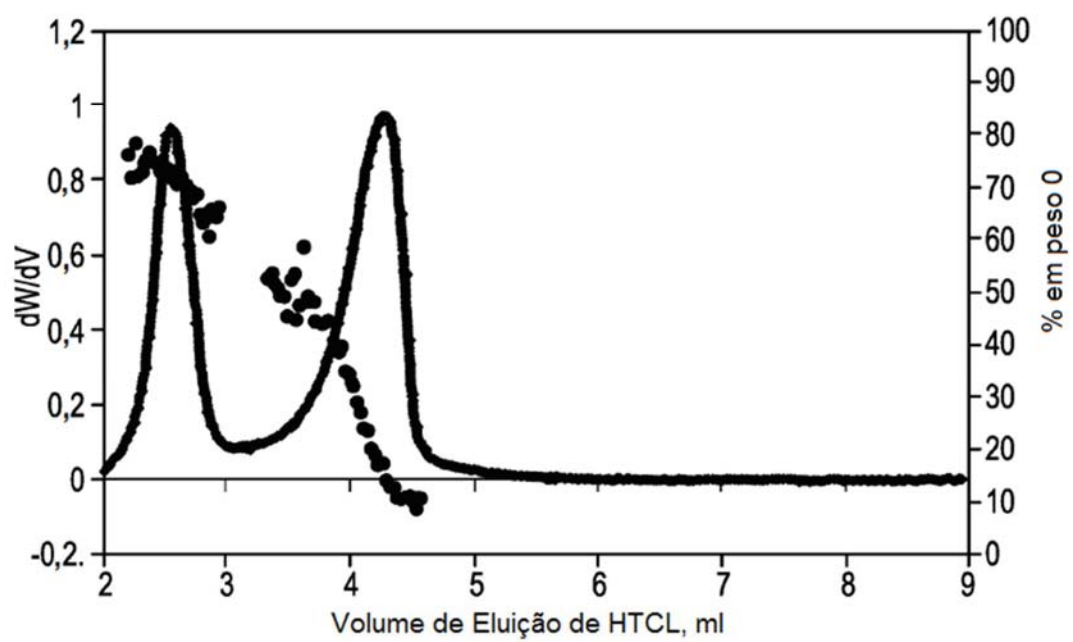


FIG. 3

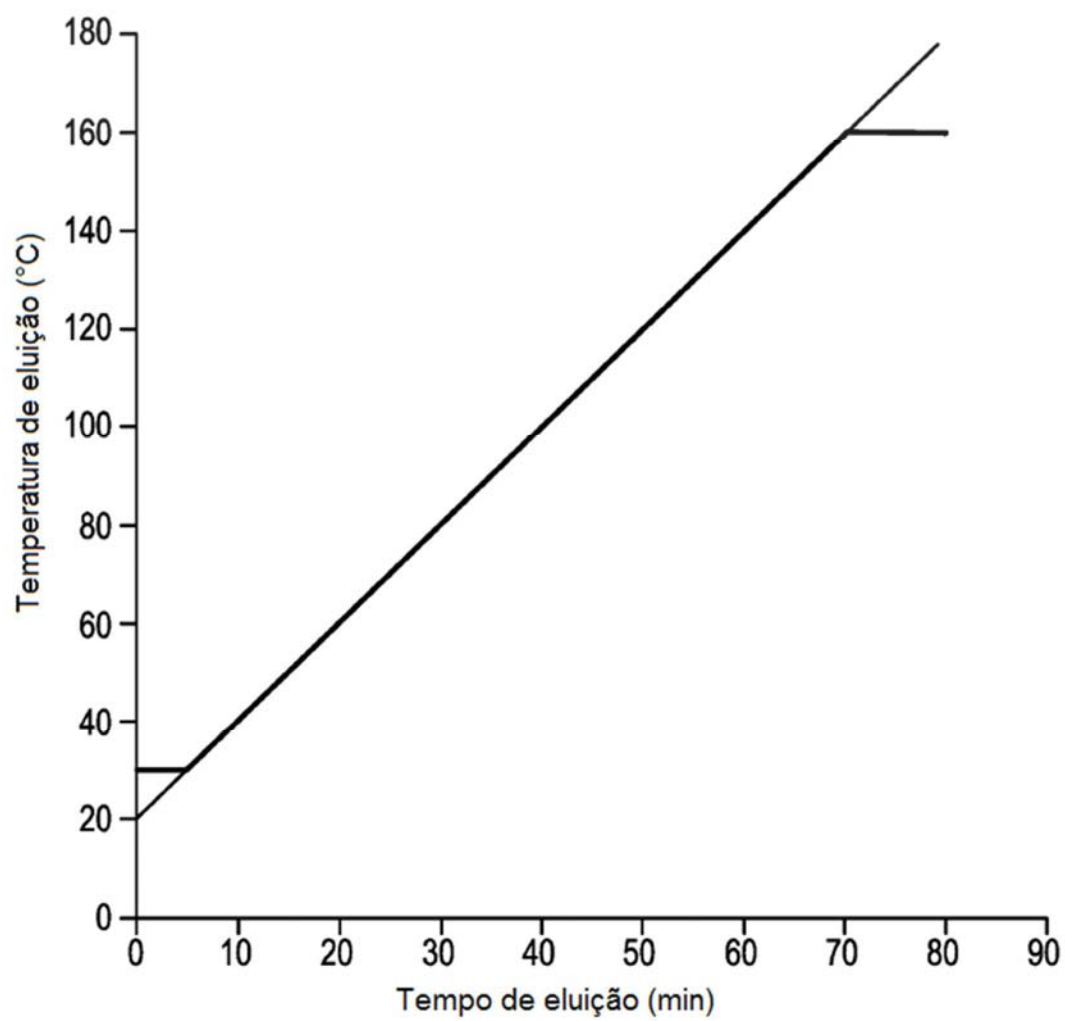
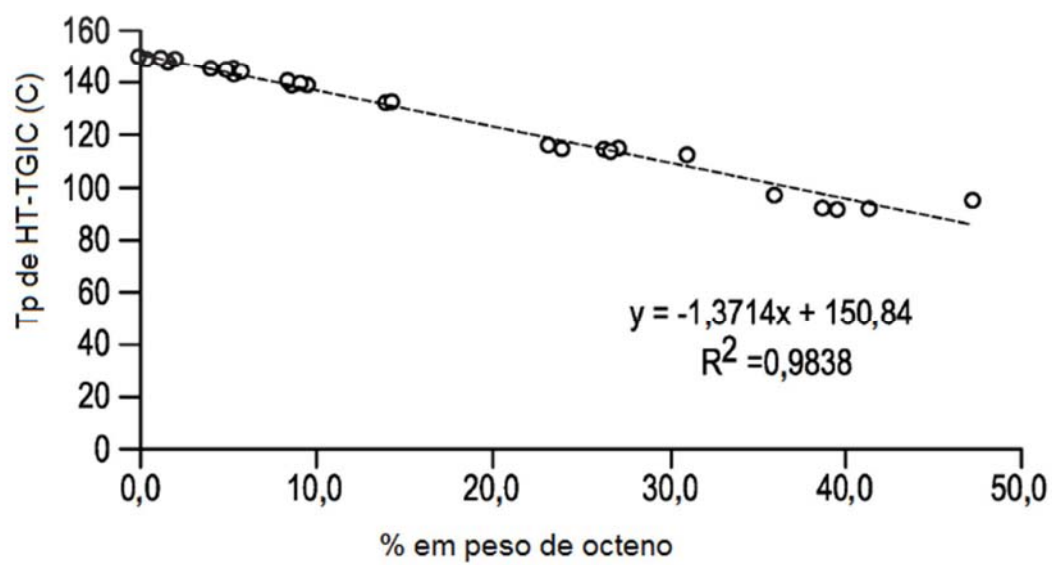


FIG. 4



RESUMO**“SISTEMA CATALISADOR DE FORMAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE MÚLTIPLOS BLOCOS”**

A presente divulgação refere-se a um sistema catalisador para uso na formação de um copolímero de múltiplos blocos, sendo que o referido copolímero contém nele dois ou mais segmentos ou blocos diferentes em propriedades químicas ou físicas, um processo de polimerização que usa o mesmo e os polímeros resultantes, em que a composição compreende o produto de mistura ou reação resultante da combinação: (A) um primeiro procatalisador de polimerização de olefina, (B) um segundo procatalisador de polimerização de olefina com capacidade de preparar polímeros que diferem em propriedades químicas ou físicas do polímero preparado pelo procatalisador (A) sob condições equivalentes de polimerização e (C) um agente de transferência de cadeia.