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

(21) **PI0710318-2 A2**

BRPI0710318A2

(22) Data de Depósito: 26/04/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)

(51) Int.Cl.:
C07F 7/00 2006.01
C08F 10/00 2006.01
C08F 210/00 2006.01

(54) Título: **COMPLEXO MÉTALICO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE HÁFNIO DE UM LIGANTE HETEROCÍCLICO ORGÂNICO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2006 US 60/798,068

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

(72) Inventor(es): CARL N. IVERSON, HAROLD W. BOONE, IAN M. MUNRO, Joseph N. Coalter III, KEVIN A. FRAZIER, PAUL C. VOSEJPKA

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2007010225 de 26/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/130307de 15/11/2007

(57) Resumo: COMPLEXO METÁLICO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE HÁFNIO DE UM LIGANTE HETEROCÍCLICO ORGÂNICO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇAO POR ADIÇÃO. Divulgam-se complexos de háfnio de ligantes orgânicos heterocíclicos contendo ortometalização interna e seu uso como componentes de catalisadores de polimerização de olefinas, especialmente para polimerizações de olefinas em fase gasosa.

"COMPLEXO METÁLICO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE HÁFNIO DE UM LIGANTE HETEROCÍCLICO ORGÂNICO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO".

Histórico da invenção

Esta invenção refere-se a determinados complexos de háfnio, a composições catalisadoras compreendendo os mesmo, e a processos de polimerização por adição, especialmente processos de polimerização de olefinas, usando tais complexos de háfnio como um componente de uma composição catalisadora de polimerização por coordenação. Avanços em polimerização e catálise resultaram na capacidade para produzir muitos novos polímeros tendo propriedades físicas e químicas melhoradas úteis numa ampla variedade de aplicações e produtos superiores. Com o desenvolvimento de novos catalisadores a escolha do tipo de polimerização (em solução, em pasta semifluida, em alta pressão ou em fase gasosa) para produzir um polímero particular expandiu grandemente. Igualmente, avanços em tecnologia de polimerização proveram processos mais eficientes, muito produtivos e melhorados economicamente. Recentemente, foram publicadas várias novas divulgações referentes a complexos metálicos baseados em ligantes doadores de heteroarila centrados no metal. Entre estas estão: USP 6.103.657, USP 6.320.005, USP 6.653.417, USP 6.637.660, 6.906.160, USP 6.919.407, USP 6.927.256, USP 6.953.764, US-A-2002/0142912, US-A-2004/0220050, US-A-2004/0005984, EP-A-874.005, EP-A-791.609, WO 2000/020377, WO 2001/30860, WO 2001/46201, WO 2002/24331, e WO 2002/038628.

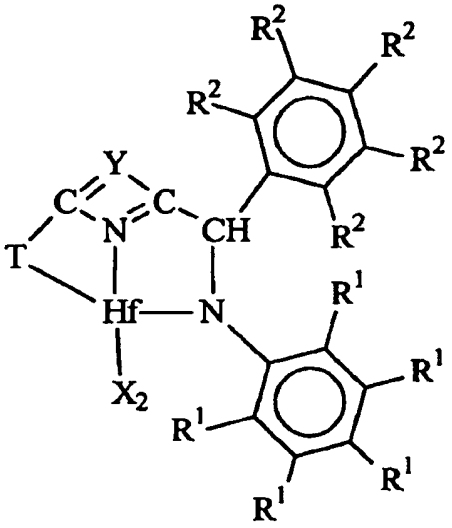
Não obstante os avanços tecnológicos na indústria de poliolefinas propiciados por esta nova classe de catalisadores, existem problemas comuns, bem como novos desafios associados com a operabilidade de processo. Por exemplo, complexos de metal de Grupo 4 conhecidos baseados em ligantes doadores são, freqüentemente, de solubilidade limitada em solventes de hidrocarbonetos alifáticos, os quais numa polimerização em solução podem

resultar na necessidade de manusear volumes aumentados de solução de catalisador ou empregar solventes aromáticos tal como tolueno. Além disso, deseja-se o uso de temperaturas de polimerização maiores a fim de melhorar a eficiência de processo. Entretanto, desfavoravelmente, temperaturas de reação maiores podem reduzir atividade bem como gerar polímeros tendo reduzido peso molecular, taticidade ou cristalinidade, especialmente quando se produzem polímeros muito isotáticos.

Assim, seria vantajoso prover um processo de polimerização em solução para a polimerização de monômeros olefínicos empregando complexos metálicos específicos baseados em ligantes doadores que sejam capazes de operação em elevadas temperaturas e eficiências e tendo solubilidade melhorada em solventes de hidrocarbonetos alifáticos. Além disso, seria vantajoso prover um processo de polimerização em solução para preparar polímeros táticos, especialmente copolímeros e homopolímeros isotáticos compreendendo propileno e/ou uma olefina de C_{4-20} e opcionalmente etileno, que seja capaz de operação em altas temperaturas e adaptado para produzir polímeros tendo peso molecular, taticidade e/ou cristalinidade relativamente elevados.

Sumário da invenção

De acordo com a presente invenção provê-se um complexo de háfnio de um ligante orgânico heterocíclico para uso como um componente catalisador de uma composição catalisadora de polimerização por adição, o dito complexo correspondendo à fórmula:



(I)

na qual, em cada ocorrência X é independentemente grupo hidrocarbila de C_{1-20}, triidrocarbil silila ou triidrocarbil silil hidrocarbila; Y é um grupo formador de ponte de hidrocarbileno de C_{2-3} ou derivado substituído do mesmo tendo um total de 2 a 50 átomos, não contando hidrogênio, que juntamente com -C-N=C- forma um grupo policíclico ou cíclico alifático ou aromático de 5 ou 6 membros; T é um grupo cicloalifático ou aromático contendo um ou mais anéis; em cada ocorrência, R^1 é independentemente hidrogênio, halogênio, ou um ligante aniônico poliatômico monovalente, ou dois ou mais grupos R^1 se unem entre si formando um sistema de anéis fundidos polivalente; em cada ocorrência, R^2 é independentemente hidrogênio, halogênio, ou um ligante aniônico poliatômico monovalente, ou dois ou mais grupos R^2 se unem entre si formando um sistema de anéis fundidos polivalente.

Os complexos preferidos de acordo com a invenção correspondendo à fórmula (I) são aqueles tendo uma solubilidade em metil-ciclo-hexano a 20°C (mais ou menos 1°C) de pelo menos 5 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 7 por cento, ainda mais preferivelmente de pelo menos 10 por cento, e muitíssimo preferivelmente de pelo menos 12 por cento. Nesse aspecto, os complexos muitíssimo preferidos são aqueles nos quais em cada ocorrência, X é n-alquila de C_{4-20}.

Adicionalmente, de acordo com a presente invenção provê-se uma composição catalisadora compreendendo um ou mais dos complexos de háfnio anteriores de fórmula (I) e um co-catalisador ativador capaz de converter o dito complexo metálico num catalisador ativo pata polimerização por adição. Componentes adicionais de tal composição catalisadora podem incluir um transportador ou suporte, um solvente ou diluente líquido, um componente terciário tal como um varredor ou ativador secundário, e/ou um ou mais aditivos ou adjuvantes tais como auxiliares de processamento, seqüestradores, agente de transferência de cadeia, e ou agentes de permuta de cadeia.

Além disso, a presente invenção provê um processo de polimerização por adição, especialmente um processo de polimerização de olefinas, no qual se polimeriza um ou mais monômeros na presença da composição catalisadora anterior, incluindo as incorporações preferidas e mais preferidas da mesma, para formar um polímero de alto peso molecular. Os processos de polimerização preferidos são polimerizações em solução, muitíssimo preferivelmente processos em soluções nos quais se polimeriza ou copolimeriza etileno, propileno, misturas de etileno e propileno, ou misturas de etileno e/ou propileno com uma ou mais diolefinas ou olefinas de C_{4-20}. Desejavelmente, os processos são capazes de operação em elevadas temperaturas de polimerização para preparar polímeros tendo propriedades físicas desejáveis.

Muito desejavelmente, a presente invenção provê um processo no qual se polimeriza um ou mais monômeros polimerizáveis por adição numa temperatura de polimerização relativamente elevada na presença da composição catalisadora anterior para formar um polímero tático de alto peso molecular, especialmente um polímero que seja isotático ou muito isotático, com eficiência operacional melhorada.

Os complexos metálicos e catalisadores da invenção podem

ser usados sozinhos ou combinados com outros complexos metálicos ou composições catalisadoras e, o processo de polimerização pode ser usado em série ou em paralelo com um ou mais outros processos de polimerização. Composições catalisadoras de polimerização adicionais apropriadas para uso em combinação com os complexos metálicos incluem catalisadores de polimerização de metal de transição do tipo Ziegler-Natta bem como compostos de metal de transição ligado por ligação π tais como catalisadores do tipo metaloceno, geometria constrita ou outros complexos de metais de transição, incluindo outros complexos de ligante doador.

Preferem-se os complexos metálicos da invenção para uso como componentes de catalisadores de polimerização olefínica suportados, particularmente para uso num processo de polimerização em fase gasosa, porque eles possuem cinética de reação melhorada, particularmente um tempo de vida de reação mais longo, liberação de calor reduzida, e tempo aumentado para atingir atividade ou temperatura máxima (TMT). Esta combinação de propriedades torna os complexos metálicos idealmente apropriados para uso em composições catalisadoras suportadas onde rápida e intensa geração de calor podem levar à fragmentação das partículas catalisadoras suportadas e/ou à aglomeração de partículas poliméricas, e ou cobertura de polímero sobre as superfícies do reator. Além disso, TMT aumentada é indicativo de vida média total de catalisador mais longa o que conduz a morfologia de produto melhorada. Idealmente, a vida média de catalisador é maior que aproximadamente o tempo médio de permanência de monômero no reator e menor cerca de 5 tempos de permanência de monômero no reator. muitíssimo preferivelmente a vida média de catalisador é aproximadamente igual a 2-3 vezes o tempo médio de permanência de monômero no reator. Isto permite que as partículas poliméricas reproduzam mais acuradamente a morfologia de partícula do catalisador, com reduzida aglomeração de partículas e geração de finos

devido ao espalhamento ou decomposição de partículas. Além disso, os complexos onde X é n-alquila, aralquila ou triidrocarbil silil hidrocarbila de 4 a 20 átomos de carbono são capazes de uso com solventes de hidrocarbonetos alifáticos para transportá-os no reator. Além disso, tais complexos podem ser sintetizados em pureza extremamente elevada e, conseqüente atividade elevada devido à remoção praticamente completa de sais metálicos, especialmente subprodutos sais de magnésio da síntese, através de trituração ou lavagem com hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos. Composições catalisadoras compreendendo os presentes complexos metálicos podem ser empregadas em polimerizações olefínicas para preparar polímeros e copolímeros para uso em aplicações de moldagem por injeção bem como para uso na preparação de fibras, especialmente por meio de processos de fiação por extrusão ou meltblown. Além disso, os polímeros são utilmente empregados em formulações adesivas ou em películas de multicamadas e laminados.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 é uma representação gráfica dos dados de ativação de catalisador contidos na Tabela 2.

Descrição detalhada da invenção

Aqui, toda referência à Tabela Periódica dos Elementos dirá respeito à Tabela Periódica dos Elementos, publicada e registrada os direitos autorais por CRC Press, Inc., 2003. Salvo se declarado ao contrário, evidente do contexto, ou convencional na técnica, todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso. Igualmente, qualquer referência a Grupo ou Grupos será ao Grupo ou grupos refletidos nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema IUPAC para numerar grupos.

O termo "compreendendo" e derivados do mesmo não têm a intenção de excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo esteja aqui divulgado ou não. A fim de evitar qualquer dúvida, todas

as composições aqui reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto quer polimérico ou diferente, salvo se declarado ao contrário. Em contrapartida, "consistindo essencialmente de" exclui da abrangência de qualquer recitação posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais à operabilidade ou novidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não relacionado ou descrito especificamente. O termo "ou", salvo se declarado ao contrário, refere-se aos membros listados individualmente bem como em qualquer combinação.

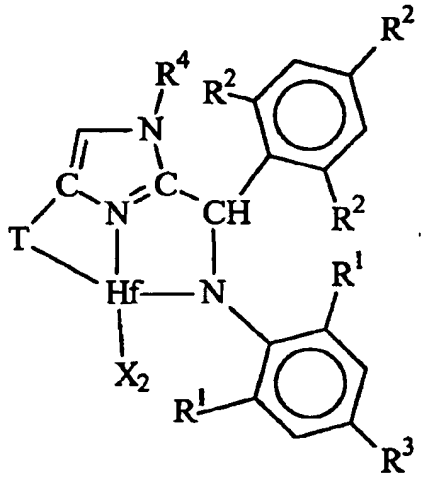
O termo "hetero" ou "heteroátomo" refere-se a um átomo diferente de carbono, especialmente Si, B, N, P, S, ou O. "Heteroarila", "heteroalquila", "hetero-cicloalquila" e "hetero-aralquila" referem-se a grupos arila, alquila, cicloalquila ou aralquila respectivamente, nos quais se substitui pelo menos um átomo de carbono por um heteroátomo. "Substituído inertemente" refere-se aos substituintes num ligante que nem destrói a operabilidade da invenção nem a identidade do ligante. Por exemplo, um grupo alcoxi não é um grupo alquila substituído. Os substituintes inertes preferidos são halogênio, di(hidrocarbil de C_{1-6})amino, hidrocarbilenoamino de C_{2-6}, haloidrocarbila de C_{1-6}, e tri(hidrocarbil de C_{1-6})silila. Quando aqui usado, o termo "polímero" inclui tanto homopolímeros, isto é, polímeros preparados a partir de um único componente reativo, como copolímeros, isto é, polímeros preparados por reação de pelo menos dois compostos monoméricos reativos formadores de polímero. O termo "cristalino" refere-se a um polímero que exibe um padrão de difração de raios-X a 25°C e possui um ponto de fusão cristalina ou de transição de primeira ordem (T_m) da curva de aquecimento por calorimetria diferencial de varredura. O termo pode ser usado de modo a permitir troca ou substituição com o termo "semicristalino".

O termo "agente de transferência de cadeia" refere-se a uma substância química que é capaz de transferir uma cadeia polimérica em crescimento para todo ou para uma porção do agente, substituindo assim o sítio catalisador ativo com uma espécie cataliticamente inativa. O termo "agente de permuta de cadeia" significa um agente de transferência de cadeia que é capaz de transferir a cadeia polimérica em crescimento para o agente e a partir daí, transferir a cadeia polimérica de volta para o mesmo ou para um sítio catalisador ativo diferente, no qual a polimerização pode recomeçar. Um agente de permuta de cadeia distingue-se de um agente de transferência de cadeia pelo fato de o crescimento polimérico ser interrompido mas não geralmente terminado devido à interação com o dito agente.

A invenção refere-se aos novos complexos metálicos anteriormente identificados e às composições catalisadoras compreendendo os mesmos. A invenção refere-se também a um processo de polimerização de olefinas, especialmente a um processo para polimerização de propileno, tendo operabilidade e capacidades de produto melhoradas usando os presentes complexos metálicos.

De acordo com a invenção, os complexos metálicos preferidos são aqueles de acordo com a fórmula (I) anterior na qual X é um grupo alquila de C_{4-20}, e mais preferivelmente todos os grupos X são os mesmos e são grupos n-alquila de C_{4-12}, muitíssimo preferivelmente, n-butila, n-octila ou n-dodecila.

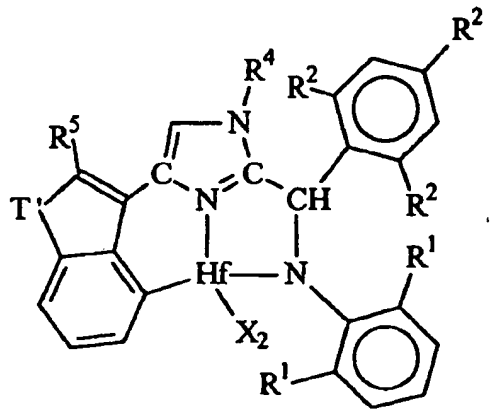
De acordo com a presente invenção, os complexos metálicos mais preferidos são derivados de imidazoldiila correspondentes à fórmula:



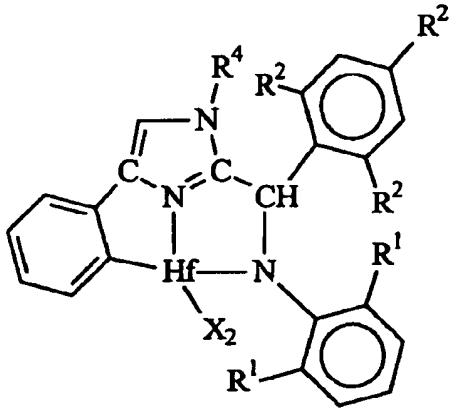
(II)

na qual, em cada ocorrência, R^1 é independentemente um grupo alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído, preferivelmente cada R^1 é isopropila; em cada ocorrência, R^2 é independentemente um grupo alquila de C_{1-12}, preferivelmente em pelo menos um grupo R^2 orto é metila ou alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído; R^3 é hidrogênio, halogênio ou R^1; R^4 é hidrogênio, alquila, arila, aralquila, triidrocarbil silila ou triidrocarbil silil metila de 1 a 20 átomos de carbono; e X e T são tais como definidos anteriormente para os compostos de fórmula (I).

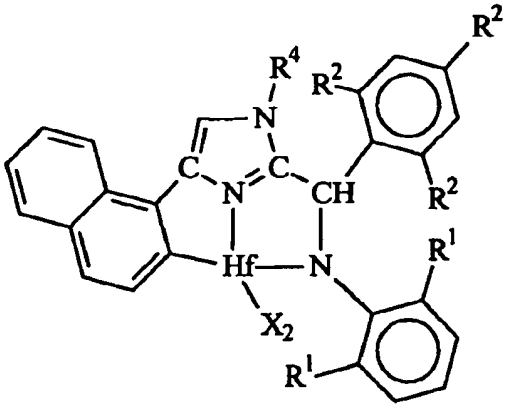
Complexos metálicos ainda mais preferidos correspondem à fórmula:



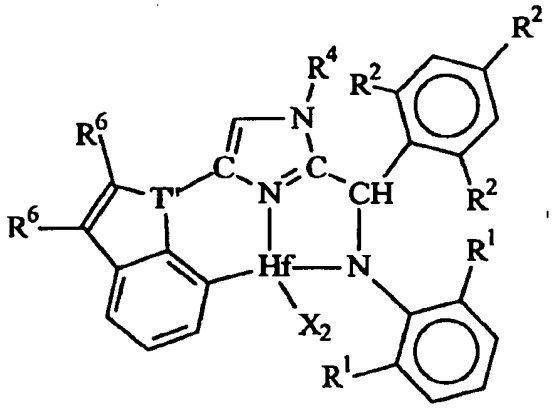
(IIa),



(IIb),



(IIc), ou



(IId)

na qual, em cada ocorrência, R^1 é independentemente um grupo alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído, mais preferivelmente cada R^1 é isopropila; em cada ocorrência, R^2 é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila de C_{1-12}, mais preferivelmente pelo menos um grupo R^2 orto é metila ou grupo alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído; R^4

é metila ou isopropila; R^5 é hidrogênio, alquila de C_{1-6}, muitíssimo preferivelmente etila; R^6 é hidrogênio, alquila de C_{1-6} ou cicloalquila, ou dois grupos R^6 se unem formando um anel aromático fundido; T' é oxigênio, enxofre, ou um grupo nitrogênio ou fósforo substituído por hidrocarbila de C_{1-20}; T" é nitrogênio ou fósforo; X está definido anteriormente com respeito à fórmula (I), e muitíssimo preferivelmente é n-butila, n-octila ou n-dodecila.

Preparam-se os complexos metálicos aplicando procedimentos sintéticos organometálicos bem conhecidos. Os compostos tendo solubilidade em metil-ciclo-hexano melhorada, especialmente aqueles contendo ligantes n-alquila de C_{4-20}, são preparados rapidamente usando um diluente de hidrocarboneto alifático ou cicloalifático para extrair o complexo metálico após a etapa de alquilação. Isto auxilia na recuperação de complexos muito puros, livres de subprodutos de sal de magnésio resultantes do agente de alquilação de Grignard. Conseqüentemente, a invenção provê adicionalmente um processo para a preparação de um complexo de háfnio de um ligante heterocíclico orgânico, especialmente aqueles de fórmula (I)-(II) e incorporações específicas das mesmas, por combinação de $HfCl_4$ com derivado de lítio do ligante heterocíclico seguido por alquilação usando um brometo ou cloreto de alquil de C_{4-20} magnésio e recuperação do produto de alquilação, através da qual se extrai o produto de alquilação dos subprodutos de sal de magnésio da alquilação usando um hidrocarboneto alifático líquido seguido por recuperação do complexo metálico. Os complexos metálicos contendo cadeia de alquila mais longa, especialmente os complexos contendo n-butila, n-octila e n-dodecila são particularmente sensíveis para a preparação desta maneira uma vez que eles são rapidamente extraídos dos sais subprodutos de reação usando extratores de hidrocarboneto alifático.

Os produtos resultantes são recuperados em pureza

extremamente elevada, contendo 100 ppm de subprodutos de sal de magnésio ou menos. Por exemplo, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, ou [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, ou outros complexos metálicos da invenção, tendo conteúdo de sal de magnésio menor que 100 ppm (determinado por titulação ou via técnicas de fluorescência de raios-X) podem ser rapidamente preparados desta maneira usando hidrocarbonetos alifáticos, tais como hexano, ciclo-hexano, metil-ciclo-hexano, heptano, ou misturas dos mesmos, como o extrator. Os complexos metálicos recuperados normalmente na forma do composto metálico tri-substituído e separados de subprodutos de reação. A partir daí, a ortometalização envolvendo um carbono adjacente do grupo "T", especialmente o carbono C4 de um ligante benzofuran-3-il, resulta em perda de um dos três ligantes "X" formados originalmente. Embora a ortometalização possa ocorrer devido à permanência em temperatura ambiente, ela é apressada por uso de temperaturas elevadas. Alternativamente, a etapa de ortometalização pode ser executada antes da recuperação dos complexos metálicos como parte da síntese inicial. Perda de um ligante X e formação da ligação interna acredita-se ser significativo na consecução de propriedades desejáveis, particularmente na atividade de polimerização moderada demonstrada por um aumento no tempo de atividade máxima.

Os polímeros da invenção que se formam provenientes de alfa-olefinas de C_3 ou superiores podem ter seqüências poliméricas substancialmente isotáticas. "Seqüências poliméricas substancialmente isotáticas" e termos semelhantes significam que as seqüências têm uma tríade isotática (mm) medida por NMR de ^{13}C maior que 0,85,

preferivelmente maior que 0,90, mais preferivelmente maior que 0,93 e muitíssimo preferivelmente maior que 0,95. A mensuração de tríades isotáticas pela técnica anterior é conhecida na técnica e divulgada anteriormente em USP 5.504.172, WO 00/01745 e em outros lugares.

Os complexos metálicos descritos anteriormente de acordo com a invenção são tipicamente ativados de várias maneiras para produzir compostos catalisadores tendo um sítio de coordenação vago que coordenará, inserirá e polimerizará monômeros polimerizáveis por adição, especialmente olefinas. Para os propósitos deste pedido de patente e reivindicações anexas, define-se o termo "ativador" ou "co-catalisador" como sendo qualquer composto ou componente ou método que pode ativar qualquer um dos compostos catalisadores da invenção acima descritos. Exemplos não limitativos de ativadores apropriados incluem ácidos de Lewis, ativadores iônicos não coordenadores, ativadores ionizantes, compostos organometálicos, e combinações das substâncias anteriores que podem converter um composto catalisador neutro numa espécie cataliticamente ativa.

Acredita-se, se desejar estar ligado por tal crença, que numa incorporação da invenção, a ativação de catalisador pode envolver formação de uma espécie catiônica, parcialmente catiônica, ou zuiteriônica, por meio de transferência de prótons, oxidação, ou outro processo de ativação apropriado. Entenda-se que a presente invenção é operável e completamente capacitada independentemente se ou não tal espécie catiônica, parcialmente catiônica, ou zuiteriônica identificável resultar realmente durante o processo de ativação, também aqui referido de modo permutável como um processo de "ionização" ou "processo de ativação iônica".

Uma classe apropriada de co-catalisadores ou ativadores organometálicos é a dos aluminoxanos, também referida como aluminoxanos de alquila. Os aluminoxanos são ativadores bem conhecidos para uso com compostos

catalisadores do tipo metaloceno para preparar catalisadores de polimerização por adição. Há uma variedade de métodos para preparar aluminoxanos e aluminoxanos modificados, exemplos não limitativos dos quais estão descritos nas patentes U.S. n°s 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656; publicações européias EP-A-561476, EP-A-279586 e EP-A-594218; e publicação PCT WO 94/10180. Os aluminoxanos preferidos são metil aluminoxano modificado por tri(alquila de C_{3-6})alumínio, especialmente metil aluminoxano modificado por tri(isobutil)alumínio, obtenível comercialmente como MMAO-3A ou metil aluminoxano modificado por tri(n-octil)alumínio, obtenível comercialmente como MMAO-12, de Akzo Nobel, Inc.

Está dentro dos limites de abrangência desta invenção o uso de aluminoxanos ou de aluminoxanos modificados como um ativador ou como um componente terciário no processo inventivo. Isto é, o composto pode ser usado sozinho ou em combinação com outros ativadores, neutros ou iônicos, tais como compostos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)amônio, compostos de tris(perfluoroarila), ânions heteroborano poli-halogenados (WO 98/43983), e combinações dos mesmos. Quando usado como um componente terciário, a quantidade de aluminoxano empregada é geralmente menor que a necessária para ativar efetivamente o complexo metálico quando empregado sozinho. Nesta incorporação, acredita-se, sem desejar estar ligado por esta crença, que o aluminoxano não contribui significativamente real ativação de catalisador. Não resistindo o anterior, entenda-se que alguma participação do aluminoxano no processo de ativação não é necessariamente excluída.

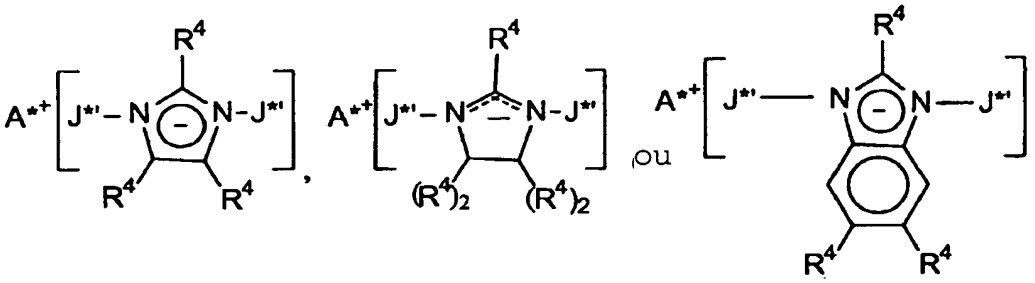
Os co-catalisadores ionizantes podem conter um próton

ativo, ou algum outro cátion associado com, mas não coordenado a ou apenas fracamente coordenado a, um ânion do composto ionizante. Descrevem-se tais compostos nas publicações européias EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277003 e EP-A-277004 e nas patentes U.S. n°s 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 e 5.502.124. Entre os ativadores anteriores são preferidos os sais contendo cátion amônio, especialmente aqueles contendo cátions amônio substituídos por triidrocarbila contendo um ou dois grupos alquila de C_{10-40}, especialmente cátions metil bis(octadecil)amônio e metil bis(tetradecil)amônio e um ânion não coordenador, especialmente um ânion tetraquis(perfluoro)aril borato, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato. Entenda-se ainda que o cátion pode compreender uma mistura de grupos hidrocarbila de diferentes comprimentos. Por exemplo, o cátion amônio protonado derivado da amina de cadeia longa obtenível comercialmente compreendendo uma mistura de dois grupos alquila de C_{14}, C_{16} ou C_{18} e um grupo metila. Tais aminas são obteníveis de Chemtura Corp., sob a denominação comercial KEMAMINE™ T9701, e de Akzo Nobel sob a denominação comercial ARMEEN™ M2HT. Um ativador de sal de amônio muitíssimo preferido é tetraquis(pentafluorofenil)borato de metil(alquila de C_{14-20})amônio.

Os métodos de ativação usando compostos iônicos ionizantes não contendo um próton ativo mas capaz de formar composições catalisadoras ativas, tais como sais de ferrocênio dos ânions não coordenadores anteriores também são considerados para usar aqui, e estão descritos em EP-A-426637, EP-A-573403 e patente U.S. n° 5.387.568.

Uma classe de co-catalisadores compreendendo ânions não coordenadores genericamente referidos como ânions expandidos, divulgados ainda na patente U.S. n° 6.395.671, podem ser apropriadamente empregados para ativar complexos metálicos da presente invenção para

polimerização de olefinas. Geralmente, estes co-catalisadores (ilustrados por aqueles tendo ânions imidazolida, imidazolida substituído, imidazolinida, imidazolinida substituído, benzimidazolida, ou benzimidazolida substituído) podem ser representados como se segue:



nas quais: A^{*+} é um cátion, especialmente um cátion contendo próton, e preferivelmente é um cátion triidrocarbil amônio contendo um ou dois grupos alquila de C_{10-40}, especialmente um cátion metil di(alquila de C_{14-20})amônio; em cada ocorrência, R^4 é independentemente hidrogênio ou um grupo halogênio, hidrocarbila, halocarbila, haloidrocarbila, silil hidrocarbila, ou silila, (incluindo mono, di e triidrocarbil silila) de até 30 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente alquila de C_{1-20}, e J*' é tris(pentafluorofenil)borano ou tris(pentafluorofenil)alumano.

Exemplos destes ativadores de catalisadores, incluem sais de triidrocarbil amônio, especialmente, sais de metil di(alquila de C_{14-20})amônio de: bis(tris(pentafluorofenil)borano) imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil) borano)-2-undecil-imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil) borano)-2-heptadecil-imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis (undecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil) imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano) imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil) borano)-2-undecil-imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecil-imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil) borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris

(pentafluorofenil) borano)-4,5-bis(heptadecil) imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetil benzimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil) borano)-5,6-bis(undecil) benzimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano) imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecil-imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil) alumano)-2-heptadecil-imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis (undecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil) imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano) imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil) alumano)-2-undecil-imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecil-imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil) alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris (pentafluorofenil) alumano)-4,5-bis(heptadecil) imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-dimetil benzimidazolida, e bis(tris(pentafluorofenil) borano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolida.

Outros ativadores incluem aqueles descritos na publicação PCT WO 98/07515 tal como tris(2,2',2"-nonafluoro bifenil)fluoroaluminato. Combinações de ativadores também podem ser consideradas pela invenção, por exemplo, aluminoxanos e ativadores ionizantes em combinações, vide por exemplo, EP-A-0573120, publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 e patentes U.S. n°s 5.153.157 e 5.453.410. A WO 98/09996 descreve compostos catalisadores ativadores com percloratos, periodatos e iodatos, incluindo seus hidratos. A WO 99/18135 descreve o uso de ativadores de organo boro alumínio. A EP-A-781299 descreve o uso de um sal de silílio em combinação com um ânion compatível não coordenador. Outros ativadores ou métodos para ativar um composto catalisador estão descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n°s 5.849.852, 5.859.653, e 5.869.723, em EP-A-615981, e na publicação PCT WO 98/32775.

Também está dentro dos limites da abrangência desta invenção que os complexos metálicos descritos acima podem

ser combinados com mais de um dos ativadores ou métodos de ativação acima descritos. A razão molar do componente ativador para o complexo metálico nas composições catalisadoras da invenção está apropriadamente na faixa entre 0,3:1 e 2000:1, preferivelmente de 1:1 a 800:1, e muitíssimo preferivelmente de 1:1 a 500:1. Onde o ativador for um ativador ionizante tais como aqueles baseados no ânion tetraquis(pentafluorofenil)boro ou tris(pentafluorofenil)boro de ácido de Lewis forte, a razão molar do metal ou metalóide do componente ativador para o complexo metálico estará preferivelmente na faixa de 0,3:1 a 3:1.

Componentes terciários

Além do complexo metálico e do co-catalisador ou ativador, considera-se que determinados componentes terciários ou misturas dos mesmos podem ser adicionados na composição catalisadora ou na mistura reagente a fim de obter desempenho de catalisador melhorado ou outro benefício. Exemplos de tais componentes terciários incluem varredores projetados para reagir com contaminantes na mistura reagente para impedir a desativação de catalisador. Os componentes terciários apropriados podem também ativar ou assistir na ativação de um ou mais dos complexos metálicos empregados na composição catalisadora ou agir como agentes de transferência de cadeia.

Exemplos incluem ácidos de Lewis, tais como compostos de trialquil alumínio, compostos de dialquil zinco, alcóxidos de dialquil alumínio, arilóxidos de dialquil alumínio, N,N-dialquilamidas de dialquil alumínio, N,N-dialquilamidas de di(trialquil silil)alumínio, N,N-di(trialquil silil)amidas de dialquil alumínio, dialcóxidos de alquil alumínio, di(N,N-dialquil amidas) de alquil alumínio, N,N-dialquil amidas de tri(alquil)silil alumínio, N,N-di(trialquil silil)amidas de alquil alumínio, diarilóxidos de alquil alumínio, bis(amidas) ligadas por ponte μ de alquil alumínio tal

como bis(etil alumínio)-1-fenileno-2-(fenil)amido μ-bis(difenilamida), e/ou aluminoxanos; assim como bases de Lewis tais como compostos orgânicos de éter, poliéter, amina, e poliamina. Muitos dos compostos anteriores e seu uso em polimerizações estão divulgados nas patentes U.S. n°s 5.712.352 e 5.763.543, e em WO 96/08520. Exemplos preferidos dos componentes terciários anteriores incluem compostos de trialquil alumínio, arilóxidos de dialquil alumínio, diarilóxidos de alquil alumínio, amidas de dialquil alumínio, diamidas de alquil alumínio, tri(hidrocarbil silil)amidas de dialquil alumínio, bis(tri(hidrocarbil silil)amidas) de alquil alumínio, aluminoxanos, e aluminoxanos modificados. São compostos terciários muito preferidos: aluminoxanos, aluminoxanos modificados ou compostos correspondendo à fórmula $R^e_2Al(OR^f)$ ou $R^e_2Al(NR^g_2)$ na qual R^e é alquila de C_{1-20}; em cada ocorrência, R^f é independentemente arila de C_{6-20}, preferivelmente fenila ou 2,6-di-terciobutil-4-metilfenila, e R^g é alquila de C_{1-4} ou tri(alquila de C_{1-4}) silila, preferivelmente trimetil silila. Os componentes terciários muitíssimo preferidos incluem metil aluminoxano, metil aluminoxano modificado por tri(isobutil alumínio), 2,6-di-terciobutil-4-metil fenóxido de di(n-octil)alumínio, e N,N-bis(trimetil silil)amida de di(2-metil propil)alumínio.

Outro exemplo de um componente terciário apropriado é um sal metálico de hidroxicarboxilato, o que significa qualquer sal de ácido mono, di ou tricarboxílico substituído por hidroxi no qual a porção metálica é um derivado catiônico derivado de um metal dos Grupos 1-13 da Tabela Periódica dos Elementos. Este composto pode ser usado para melhorar a morfologia de polímero especialmente numa polimerização em fase gasosa. Exemplos não limitativos incluem sais de ácidos carboxílicos substituídos, saturados, insaturados, alifáticos, aromáticos ou cíclicos saturados onde o ligante carboxilato tem de um a três substituintes hidroxi e de 1

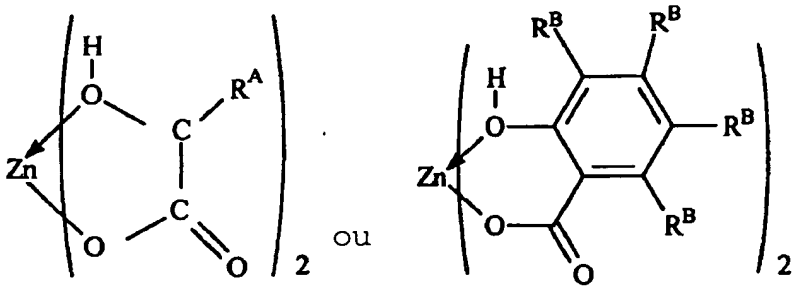
a 24 átomos de carbono. Exemplos incluem: hidroxi acetato, hidroxi propionato, hidroxi butirato, hidroxi valerato, hidroxi pivalato, hidroxi caproato, hidroxi caprilato, hidroxi heptanato, hidroxi pelargonato, hidroxi undecanoato, hidroxi oleato, hidroxi octoato, hidroxi palmitato, hidroxi miristato, hidroxi margarato, hidroxi estearato, hidroxi araquinato e hidroxi tercosanoato. Exemplos não limitativos da porção metálica incluem um metal selecionado do grupo consistindo de Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li e Na. Os sais metálicos preferidos são sais de zinco.

Numa incorporação, o sal metálico hidroxi carboxilato é representado pela seguinte fórmula geral:

$$M(Q)_x(OOCR)_y$$

onde M é um metal dos Grupos 1 a 16 e das séries dos lantanídeos e dos actinídeos, preferivelmente dos Grupos 1 a 7 e 12 a 16, mais preferivelmente dos Grupos 3 a 7 e 12 a 14, ainda mais preferivelmente do Grupo 12, e muitíssimo preferivelmente Zn; Q é hidrogênio, hidróxido, ou um grupo alquila, alcoxi, siloxi, silano, sulfonato ou siloxano de até 20 átomos não contando hidrogênio; R é um radical hidrocarbila tendo de 1 a 50 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 20 átomos de carbono, e opcionalmente substituído com um ou mais grupos hidroxi, alcoxi, N,N-di-hidrocarbilamino, ou halogênio, com a condição de que numa ocorrência R é substituído com um grupo hidroxi ou N,N-di-hidrocarbilamino, preferivelmente um grupo hidroxi que esteja coordenado ao metal M por meio de elétrons não compartilhados do mesmo; X é um número inteiro de 0 a 3; y é um número inteiro de 1 a 4. Numa incorporação preferida, M é Zn, x é 0 e y é 2.

Exemplos preferidos dos sais metálicos de hidroxi carboxilato incluem compostos das fórmulas:



nas quais em cada ocorrência, R^A e R^B são independentemente hidrogênio, halogênio, ou alquila de C_{1-6}.

Outros aditivos podem ser incorporados nas composições catalisadoras ou empregados simultaneamente na reação de polimerização com um ou mais propósitos vantajosos. Exemplos de aditivos que são conhecidos na técnica incluem sais metálicos de ácidos graxos tais como mono, di, e tri estearatos, octoatos, oleatos e ciclo-hexil butiratos de alumínio, zinco, cálcio, titânio ou magnésio. Exemplos de tais aditivos incluem estearato de alumínio #18, estearato de alumínio #22, estearato de alumínio #132 e estearato de alumínio grau alimentício EA, todos os quais obteníveis de Chemtura Corp. O uso de tais aditivos numa composição catalisadora está divulgado na patente U.S. n° 6.306.984.

Aditivos adicionais apropriados incluem agentes antiestáticos tais como aminas graxas, por exemplo, estearil amina etoxilada AS 990, o aditivo de zinco AS 990/2, uma mistura de estearil amina etoxilada e estearato de zinco, ou AS 990/3, uma mistura de estearil amina etoxilada, estearato de zinco e 4-hidroxi-hidrocinamato de octadecil-3,5-di-terciobutila, também obteníveis de Chemtura Corp.

Os compostos catalisadores e as composições catalisadoras descritos acima podem ser combinados com um ou mais materiais suportes ou transportadores usando um dos métodos de suporte bem conhecidos na técnica ou descritos abaixo. Os catalisadores suportados são particularmente úteis em polimerizações em pasta semifluida ou em fase gasosa. Ou a composição catalisadora ou os componentes

individuais da mesma podem estar numa forma suportada, por exemplo depositada sobre, contatada com ou incorporada num suporte ou transportador.

Os termos "suporte" e "transportador" são usados de maneira a permitir troca ou substituição e são quaisquer materiais suportes porosos ou não porosos, preferivelmente um material suporte poroso, por exemplo, óxidos inorgânicos, carbetos, nitretos, e haletos. Outros transportadores incluem materiais suportes resinosos tal como poliestireno, suportes orgânicos reticulados ou funcionalizados, tais como compostos poliméricos ou poliestireno/divinil benzeno poliolefinas, ou qualquer outro material suporte orgânico ou inorgânico, ou misturas dos mesmos.

Os transportadores preferidos são óxidos inorgânicos que incluem aqueles óxidos de metal de Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ou 14. Os suportes preferidos incluem sílica, alumina, sílica/alumina, carbeto de silício, nitreto de boro, e misturas dos mesmos. Outros suportes úteis incluem magnésia, titânia, zircônia, e argilas. Igualmente, podem ser usadas combinações destes materiais suportes, por exemplo, sílica/cromo e sílica/titânia.

Prefere-se que o transportador tenha uma área de superfície na faixa de 10 a 700 m^2/g, volume de poro na faixa de 0,1 a 4,0 cm^3/g e tamanho médio de partícula na faixa de 10 a 500 μm. Mais preferivelmente, a área de superfície do transportador está na faixa de 50 a 500 m^2/g, volume de poro de 0,5 a 3,5 cm^3/g e tamanho médio de partícula de 20 a 200 μm. Muitíssimo preferivelmente, a área de superfície do transportador está na faixa de 100 a 400 m^2/g, volume de poro de 0,8 a 3,0 cm^3/g e tamanho médio de partícula de 20 a 100 μm. O tamanho médio de poro de um transportador da invenção está tipicamente na faixa de 1 a 100 nm, preferivelmente de 5 a 50 nm, e muitíssimo preferivelmente de 7,5 a 35 nm.

Exemplos de composições catalisadoras suportadas apropriadamente empregadas na presente invenção estão

descritos nas patentes U.S. n°s 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032 e 5.770.664; e nas publicações PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 e WO 97/02297.

Exemplos de técnicas para suportar composições catalisadoras de tipos convencionais que também podem ser empregadas na presente invenção estão descritas nas patentes U.S. n°s 4.894.424, 4.376.062, 4.395.359, 4.379.759, 4.405.495, 4.540.758 e 5.096.869. Considera-se que os compostos catalisadores da invenção podem ser depositados no mesmo suporte juntamente com um ativador, ou que o ativador pode ser usado numa forma não suportada, ou depositado num suporte diferente dos compostos catalisadores suportados da invenção, ou qualquer combinação dos mesmos.

Há vários outros métodos na técnica para suportar um composto catalisador ou composições catalisadoras de polimerização apropriados para uso na presente invenção. Por exemplo, o composto catalisador da invenção pode conter um ligante ligado ao polímero tal como descrito em USP 5.473.202 e USP 5.770.755. Os suporte usado com a composição catalisadora da invenção pode ser funcionalizado tal como descrito na publicação européia EP-A-802203. Pelo menos um grupo substituinte ou de saída do catalisador pode ser selecionado tal como descrito em USP 5.688.880. A composição catalisadora suportada pode incluir um modificador de superfície tal como descrito em WO 96/11960.

Descreve-se um método preferido para produzir uma composição catalisadora suportada de acordo com a invenção nas publicações PCT WO 96/00245 e WO 96/00243. Neste método preferido, o composto catalisador e ativadores são combinados em líquidos separados. Os

líquidos podem ser qualquer solvente compatível ou outro líquido capaz de formar uma solução ou pasta semifluida com os compostos catalisadores e/ou ativador. Na incorporação muitíssimo preferida, os líquidos são o mesmo hidrocarboneto aromático ou alifático cíclico ou linear, muitíssimo preferivelmente hexano ou tolueno. As misturas ou soluções de composto catalisador e ativador são misturadas juntas e opcionalmente adicionadas a um suporte poroso ou, alternativamente se adiciona o suporte poroso nas respectivas misturas. Se desejado, a composição suportada resultante pode ser secada para remover diluente, ou utilizada separadamente ou combinada numa polimerização. Muito desejavelmente o volume total da solução de composto catalisador e da solução de ativador ou misturas das mesmas é menos que cinco vezes o volume de poro do suporte poroso, mais preferivelmente menos que quatro vezes, ainda mais preferivelmente menos que três vezes; com faixas muitíssimo preferidas sendo de 1,1 vezes a 3,5 vezes o volume de poro do suporte.

A composição catalisadora da presente invenção também pode ser secada por aspersão usando técnicas descrita em USP 5.648.310, para produzir um sólido particulado poroso, contendo opcionalmente agentes de reforço estrutural, tais como determinados compostos de sílica ou alumina, especialmente sílica vaporizada. Nestas composições a sílica age como um agente tixotrópico para dimensionamento e formação de gotículas bem como um agente de reforço nas partículas secas por aspersão resultantes.

Procedimentos para medir o volume total de poro de um material poroso são bem conhecidos na técnica. O procedimento preferido é absorção de nitrogênio por BET. Outro método apropriado bem conhecido na técnica está descrito em Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts by Liquid Titration (Porosidade total e densidade de partícula de catalisadores fluidos por titulação líquida), Analytical Chemistry, (1956)28, 332-

334.

A invenção considera ainda que outros catalisadores podem ser combinados com os compostos catalisadores da invenção. Exemplos de tais outros catalisadores estão divulgados nas patentes U.S. n°s 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, 5.719.241, 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 e 5.767.031; e na publicação PCT WO 96/23010. Em particular, os compostos que podem ser combinados com os complexos metálicos da invenção para produzir misturas de polímeros numa incorporação da invenção incluem compostos de metal de transição de Ziegler-Natta convencionais assim como complexos de coordenação, incluindo complexos de mateis de transição.

Os compostos de metal de transição de Ziegler-Natta convencionais incluem os bem conhecidos compostos suportados de dicloreto de magnésio, compostos de vanádio, e catalisadores de cromo (também conhecidos como "catalisadores de tipo Phillips"). Exemplos destes catalisadores estão discutidos nas patentes U.S. n°s 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 e 4.960.741. Complexos de metais de transição apropriados que podem ser usados na presente invenção incluem compostos de metais de transição de Grupos 3 a 8, preferivelmente de Grupo 4 da Tabela Periódica de Elementos contendo grupos ligantes inertes e capazes de ativação por contato com um co-catalisador.

Os compostos catalisadores de Ziegler-Natta apropriados incluem derivados alcoxi, fenoxi, brometo, cloreto e fluoreto dos metais anteriores, especialmente titânio. Os compostos de titânio preferidos incluem $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \bullet 1/3AlCl_3$ e $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, e misturas dos mesmos, preferivelmente suportados num suporte inerte, usualmente $MgCl_2$. Descrevem-se outros exemplos nas patentes U.S. n°s 4.302.565, 4.302.566, e 6.124.507,

por exemplo.

Exemplos não limitativos de compostos catalisadores de vanádio incluem tri-haleto de vanadila, haletos de alcoxi e alcóxidos tais como $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$ onde Bu é butila e $VO(OC_2H_5)_3$; tetra-haleto de vanádio e haletos alcoxi de vanádio tais como VCl_4 e $VCl_3(OBu)$; acetonatos de acetil vanadila e vanádio e acetonatos de cloroacetila tais como $V(AcAc)_3$ e $VOCl_2(AcAc)$ onde (AcAc) é um acetonato de acetila.

Compostos catalisadores de cromo de tipos convencionais apropriados para usar na presente invenção incluem CrO_3, cromoceno, cromato de silila, cloreto de cromila (CrO_2Cl_2), 2-etil-hexanoato de cromo, e acetil acetonato de cromo ($Cr(AcAc)_3$). Exemplos não limitativos estão divulgados nas patentes U.S. n°s 2.285.721, 3.242.099 e 3.231.550.

Ainda outros compostos catalisadores de metais de transição de tipos convencionais estão divulgados nas patentes U.S. n°s 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 e 5.763.723 e EP-A-4168145 e EP-A-420436.

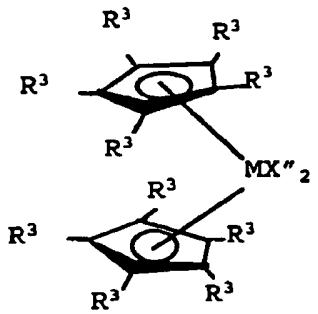
Compostos co-catalisadores para usar com os compostos catalisadores de tipos convencionais acima são tipicamente derivados organometálicos de metais de Grupos 1, 2, 12 ou 13. Exemplos não limitativos incluem metil lítio, butil lítio, di-hexil mercúrio, butil magnésio, dietil cádmio, benzil potássio, dietil zinco, tri-n-butil alumínio, diisobutil etil boro, di-n-butil zinco, e tri-n-amil boro, e, em particular, compostos de trialquil alumínio, tais como tri-hexil alumínio, trietil alumínio, trimetil alumínio, e triisobutil alumínio. Outros compostos co-catalisadores apropriados incluem mono-haletos orgânicos e hidretos de metais de Grupo 13, e mono- ou di-haletos orgânicos e hidretos de metais de Grupo 13. Exemplos não limitativos de tais compostos co-catalisadores convencionais incluem brometo de isobutil alumínio, dicloreto de isobutil boro, cloreto de metil magnésio, cloreto de etil berílio, brometo de etil

cálcio, hidreto de diisobutil alumínio, hidreto de metil cádmio, hidreto de dietil boro, hidreto de hexil berílio, hidreto de dipropil boro, hidreto de octil magnésio, hidreto de butil zinco, hidreto de dicloro boro, hidreto de dibromo alumínio e hidreto de bromo cádmio. Compostos co-catalisadores organometálicos de tipos convencionais são conhecidos daqueles treinados na técnica e se pode encontrar uma discussão mais completa destes compostos nas patentes U.S. n°s 3.221.002 e 5.093.415.

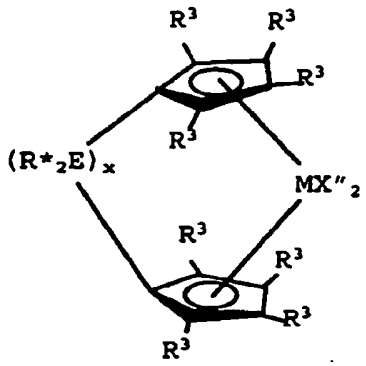
Complexos de coordenação de metais de transição apropriados incluem compostos catalisadores metalocênicos, que são compostos semi ou completamente intercalados tendo um ou mais ligantes por ligação π incluindo estruturas do tipo ciclopentadienila ou outra estrutura de função semelhante tal como pentadieno, ciclo-octatetraendiila e imidas. Os compostos típicos são geralmente descritos como complexos de coordenação contendo um ou mais ligantes capazes de ligação π com um átomo de metal de transição, usualmente, parcelas ou ligantes derivados de ciclopentadienila, em combinação com um metal de transição selecionado de Grupos 3 a 8, preferivelmente 4, 5 ou 6 ou da série de lantanídeos e actinídeos da Tabela Periódica dos Elementos. Descrevem-se exemplos de compostos catalisadores do tipo metalocênico nas patentes U.S. n°s 4.530.914, 4.871.705, 4.937.299, 5.017.714, 5.055.438, 5.096.867, 5.120.867, 5.124.418, 5.198.401, 5.210.352, 5.229.478, 5.264.405, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, 5.324.800, 5.347.025, 5.350.723, 5.384.299, 5.391.790, 5.391.789, 5.399.636, 5.408.017, 5.491.207, 5.455.366, 5.534.473, 5.539.124, 5.554.775, 5.621.126, 5.684.098, 5.693.730, 5.698.634, 5.710.297, 5.712.354, 5.714.555, 5.728.641, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753 e 5.770.664; publicações européias: EP-A-0591756, EP-A-0520732, EP-A-0420436, EP-A-0485822, EP-A-0485823, EP-A-0743324, EP-A-0518092; e publicações PCT WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199, WO 94/01471, WO 96/20233, WO 97/15582, WO

97/19959, WO 97/46567, WO 98/01455, WO 98/06759 e WO 98/01144.

Exemplos preferidos de metalocenos usados em combinação com os complexos metálicos da presente invenção incluem compostos das fórmulas:

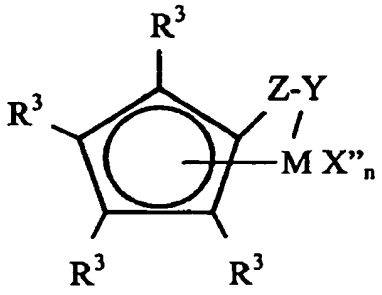


ou



nas quais: M é titânio, zircônio ou háfnio, preferivelmente zircônio ou háfnio, no estado de oxidação formal +2 ou +4; em cada ocorrência, R^3 é independentemente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halogênio e combinações dos mesmos, o dito R^3 tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos R^3 adjacentes formam juntos um derivado bivalente (isto é, um grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anel fundido; em cada ocorrência, X" é independentemente um grupo ligante aniônico de até 40 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos X" formam juntos um grupo ligante aniônico de até 40 átomos não de hidrogênio ou juntos são um dieno conjugado tendo de 4 a 30 átomos não de hidrogênio formando um complexo π com M, no qual M está no estado de oxidação formal +2; em cada ocorrência, R* é independentemente alquila de C_{1-4} ou fenila; em cada ocorrência, E é independentemente carbono ou silício; e x é um número inteiro de 1 a 8.

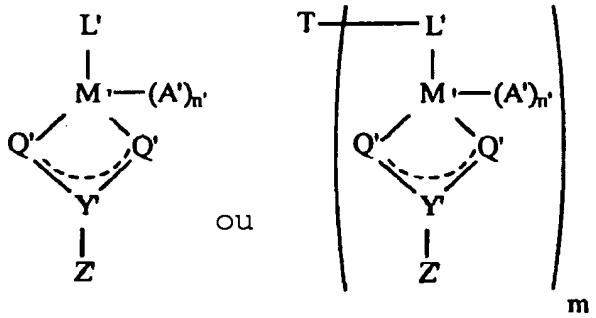
Exemplos adicionais de complexos de coordenação usados em combinação com os complexos metálicos da presente invenção são aqueles da fórmula:



na qual: M é titânio, zircônio ou háfnio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4; em cada ocorrência, R^3 é independentemente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halogênio e combinações dos mesmos, o dito R^3 tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos R^3 adjacentes formam juntos um derivado bivalente (isto é, um grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anel fundido; cada X" é um grupo halogênio, hidrocarbila, hidrocarbiloxi, hidrocarbilamino, ou silila, o dito grupo tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos X" juntos formam um dieno conjugado de C_{5-30} ou um derivado bivalente do mesmo; Y é -O-, -S-, -NR*-, -PR*-; Z é SiR^*_2, CR^*_2, $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, ou GeR^*_2, sendo que R* está definido anteriormente; e n é um número inteiro de 1 a 3. Os tipos anteriores de complexos de coordenação estão descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n°s 5.703.187, 5.965.756, 6.150.297, 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401, e 5.723.398; nas publicações PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO 02/02577, WO 02/38628; e nas publicações européias EP-A-578838, EP-A-638595, EP-A-513380 e EP-A-816372.

Complexos de coordenação metálicos apropriados adicionais usados em combinação com os complexos metálicos da presente invenção são complexos de um metal de transição, ligante por ligação π substituído ou não substituído, e uma ou mais parcelas heteroalila, tais como aquelas

descritas nas patentes U.S. n°s 5.527.752 e 5.747.406, e EP-A-735.057. Preferivelmente, estes compostos catalisadores são representados por uma das seguintes fórmulas:



na quais M' é um metal dos Grupos 4, 5 ou 6 da Tabela Periódica dos Elementos, preferivelmente titânio, zircônio ou háfnio, muitíssimo preferivelmente zircônio ou háfnio; L' é um ligante por ligação π substituído ou não substituído coordenado a M' e, quando T estiver presente, ligado a T, L' será preferivelmente um ligante cicloalcadienila, opcionalmente com um ou mais grupos substituintes hidrocarbila tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou derivados de anel fundido dos mesmos, por exemplo, um ligante ciclopentadienila, indenila ou fluorenila; cada Q' é independentemente selecionado do grupo consistindo de -O-, -NR'-, $-CR'_2-$ e -S-, preferivelmente oxigênio; Y' é ou C ou S, preferivelmente carbono; Z' é selecionado do grupo consistindo de -OR', $-NR'_2$, $-CR'_3$, -SR'-, $-SiR'_3$, $-PR'_2$, -H, e grupos arila substituídos ou não substituídos, com a condição que quando Q' for -NR'- então Z' será selecionado do grupo consistindo de: -OR'-, $-NR'_2$, -SR'-, $-SiR'_3$, $-PR'_2$, e -H; preferivelmente Z' será selecionado do grupo consistindo de -OR'-, $-CR'_3$ e $-NR'_2$; n' é 1 ou 2, preferivelmente 1; A' será um grupo aniônico monovalente quando n' for 2 ou A' será um grupo aniônico bivalente quando n' for 1, preferivelmente A' é carbamato, hidroxicarboxilato, ou outra parcela heteroalila descrita pela combinação de Q', Y' e Z'; cada R' é independentemente um grupo contendo carbono, silício, nitrogênio, oxigênio, e/ou fósforo e um

ou mais grupos R' também podem estar ligados ao substituinte L', preferivelmente R' é um grupo hidrocarboneto contendo de 1 a 20 átomos de carbono, muitíssimo preferivelmente um grupo alquila, cicloalquila, ou arila; T é um grupo formador de ponte selecionado do grupo consistindo de grupos alquileno ou arileno contendo de 1 a 10 átomos de carbono opcionalmente substituídos com carbono ou heteroátomo, germânio, silício e alquil fosfina; e m é de 2 a 7, preferivelmente de 2 a 6, muitíssimo preferivelmente 2 ou 3.

Nas fórmulas anteriores, o substituinte de suporte formado por Q', Y' e Z' é um ligante polidentado não carregado exercendo efeitos eletrônicos devido à sua elevada capacidade de polarização, semelhante à do ligante ciclopentadienila. Nas incorporações muitíssimo preferidas desta invenção, empregam-se os carbamatos di-substituídos e os hidroxicarboxilatos. Exemplos não limitativos destes compostos catalisadores incluem tris(dietil carbamato) de indenil zircônio, tris(trimetil acetato) de indenil zircônio, tris(trimetil acetato) de metil ciclopentadienil zircônio, tris(p-toluato) de indenil zircônio, tris(benzoato) de indenil zircônio, tris(trimetil acetato) de (1-metil indenil)zircônio, tris(dietil carbamato) de (2-metil indenil)zircônio, tris(trimetil acetato) de tetraidroindenil zircônio, e tris(benzoato) de (metil ciclopentadienil)zircônio. São exemplos preferidos: tris(dietil carbamato) de indenil zircônio, tris(trimetil acetato) de indenil zircônio, e tris(trimetil acetato) de (metil ciclopentadienil) zircônio.

Noutra incorporação da invenção os compostos catalisadores adicionais são aqueles complexos de ligantes heterocíclicos contendo nitrogênio, baseados em ligantes bidentados contendo parcelas de piridina e quinolina, tais como aqueles descritos em WO 96/33202, WO 99/01481, WO 98/42664 e na patente U.S. n° 5.637.660.

Numa incorporação, está dentro dos limites da abrangência desta invenção que complexos de compostos catalisadores de Ni^{2+} e Pd^{2+} descritos nos artigos de Johnson et al., "New Pd(II)- e Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α-Olefins", J.A.C.S. (1995) 117, 6414-6415 e Johnson et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalised Vinyl Monomers by Palladium (II) Catalysts" J.A.C.S. (1996) 118, 267-268 e WO 96/23010, podem ser combinados com os presentes complexos metálicos para usar no processo da invenção. Estes complexos podem ser ou adutos de dialquil éteres, ou produtos de reação alquilados dos complexos de di-haletos descritos que podem ser ativados para um estado catiônico pelos co-catalisadores de tipos convencionais ou pelos ativadores desta invenção descritos abaixo.

Compostos catalisadores apropriados adicionais par usar nas composições de catalisadores misturados anteriores são ligantes baseados em diiminas contendo compostos de metais dos Grupos 8 a 10 divulgados nas publicações PCT WO 96/23010 e WO 97/48735 e em Gibson, et al., Chem. Comm., (1998) 849-850.

Outros catalisadores são aqueles complexos de imido de metais de Grupo 5 e 6 descritos em EP-A-0816384 e na patente U.S. n° 5.851.945. Além disso, os catalisadores incluem compostos de bis(aril amido) de grupo 4 ligados por ponte descritos por D.H. McConville, et al., Organometallics (1995) 14, 5478-5480. Descrevem-se outros catalisadores como bis(ligantes de nitrogênio hidroxi aromáticos) na patente U.S. n° 5.852.146. Outros catalisadores do tipo metalocênico contendo um ou mais átomos de Grupo 15 incluem aqueles descritos em WO 98/46651. Ainda outros catalisadores do tipo metalocênico incluem aqueles catalisadores multinucleares descritos em WO 99/20665.

Em algumas incorporações, considera-se que os compostos catalisadores empregados além daqueles da invenção descritos acima podem ser substituídos assimetricamente

em termos de substituintes adicionais ou tipos de substituintes, e/ou não balanceados em termo do número substituintes adicionais nos grupos ligantes por ligação π. Considera-se também que tais catalisadores adicionais podem incluir seus isômeros estruturais ou ópticos ou enantioméricos (isômeros meso e racêmicos) e misturas dos mesmos, ou ele podem ser compostos catalisadores quirais e/ou ligados por ponte.

Numa incorporação da invenção, uma ou mais olefinas, preferivelmente uma ou mais olefinas de C_{2-30}, preferivelmente etileno e/ou propileno são pré-polimerizadas na presença da composição catalisadora antes da polimerização principal. A pré-polimerização pode ser executada por batelada ou continuamente em fase gasosa, solução ou pasta semifluida incluindo em pressões elevadas. A pré-polimerização pode ocorrer com qualquer monômero olefínico ou combinação e/ou na presença de qualquer agente controlador de peso molecular tal como hidrogênio. Para exemplos de procedimentos de pré-polimerização vide as patentes U.S. n°s 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 e 5.705.578, publicação européia EP-A-279863, e publicação PCT WO 97/44371. Para os propósitos deste pedido de patente e das reivindicações anexas, a composição catalisadora pré-polimerizada é, preferivelmente, um sistema catalisador suportado.

Geralmente, o método para preparar a composição catalisadora envolve a combinação, contato, misturação e/ou agitação dos respectivos componentes catalisadores, opcionalmente na presença do monômero ou monômeros a serem polimerizados. Idealmente, executa-se o contato em condições inertes ou em condições de polimerização numa temperatura na faixa de 0 a 200°C, mais preferivelmente de 15 a 190°C, e preferivelmente em pressões desde a ambiente (600 kPa) até 7 MPa (1000 psig). Desejavelmente, executa-se o contato numa atmosfera gasosa inerte, tal como nitrogênio, entretanto, considera-se também que a

combinação pode ser executada na presença de olefina(s), solventes, e hidrogênio.

O equipamento e técnicas de misturação considerados para usar no método da invenção são bem conhecidos. As técnicas de misturação podem envolver quaisquer meios de misturação mecânica, por exemplo, vibração, agitação, tamboramento, e laminação. Outra técnica considerada envolve o uso de fluidização, por exemplo num recipiente reator de leito fluido onde gases circulados provêm a misturação.

Para composições catalisadoras suportadas, a composição catalisadora é substancialmente secada e/ou de fluxo livre. Numa incorporação preferida, contatam-se os vários componentes num misturador rotatório, misturador de tambor, ou num processo de misturação em leito fluidizado, numa atmosfera de nitrogênio, e, subseqüentemente, remove-se qualquer diluente líquido.

Os processos apropriados de polimerização por adição nos quais se podem empregar as composições catalisadoras incluem solução, fase gasosa, fase de pasta semifluida, alta pressão, ou combinações dos mesmos. É particularmente preferida uma polimerização em solução ou em pasta semifluida de uma ou mais olefinas pelo menos uma das quais é etileno, 4-metil-1-penteno, ou propileno. A invenção é particularmente bem apropriada para processos nos quais se homopolimerizam propileno, propileno, 1-buteno, ou 4-metil-1-penteno, se copolimerizam etileno e propileno, ou se copolimerizam etileno, propileno, ou uma mistura dos mesmos com um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etilideno norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-buteno. Os homopolímeros de 1-buteno e 4-metil-1-penteno e copolímeros dos mesmos, especialmente com etileno ou propileno são desejavelmente muito isotáticos.

Outros monômeros úteis no processo da invenção incluem

monômeros insaturados etilenicamente, diolefinas tendo de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinila e olefinas cíclicas. Monômeros não limitativos úteis na invenção incluem norborneno, isobutileno, vinil benzociclobutano, estirenos, estireno substituído por alquila, etilideno norborneno, isopreno, 1-penteno, di-ciclopentadieno e ciclopenteno.

Tipicamente, num processo de polimerização em fase gasosa emprega-se um ciclo contínuo onde numa parte do ciclo de um sistema reator, uma corrente de gás de ciclagem, também conhecida como uma corrente de reciclagem ou meio fluidizante, é aquecida no reator pelo calor de polimerização. Remove-se este calor da composição de reciclagem noutra parte do ciclo por um sistema de resfriamento externo ao reator. Geralmente, num processo de leito fluidizado para produzir polímeros, uma corrente gasosa contendo um ou mais monômeros é continuamente girada através de um leito fluidizado na presença de um catalisador em condições reativas. A corrente gasosa é retirada do leito fluidizado e reciclada de volta no reator. Simultaneamente, retira-se o produto polimérico do reator e adiciona-se monômero novo para substituir o monômero polimerizado. Divulgam-se exemplos de tais processos nas patentes U.S. n°s 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 e 5.668.228.

A pressão de reator num processo em fase gasosa pode variar de 700 kPa (100 psig) a 3500 kPa (500 psig), preferivelmente na faixa de 1400 kPa (200 psig) a 2800 kPa (400 psig), mais preferivelmente na faixa de 1700 kPa (250 psig) a 2400 kPa (350 psig). No processo em fase gasosa, a temperatura de reator pode variar de 30 a 120°C, preferivelmente de 60 a 115°C, mais preferivelmente de 70 a 110°C, e muitíssimo preferivelmente de 70 a 95°C.

De modo geral, um processo de polimerização em pasta

semifluida usa pressões na faixa de 100 kPa a 5 MPa, e temperaturas na faixa de 0 a 120°C. Numa polimerização em pasta semifluida, forma-se uma suspensão de polímero particulado sólido num diluente líquido de polimerização ao qual se adicionam monômeros e freqüentemente hidrogênio juntamente com catalisador. O diluente é removido intermitentemente ou continuamente do reator onde os componentes voláteis se separam do polímero e são reciclados para o reator. O diluente líquido empregado deve permanecer um líquido nas condições de polimerização e serem relativamente inertes. Os diluentes preferidos são hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos, preferivelmente emprega-se propano, n-butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, ciclo-hexano, ou uma dos mesmos. Para uso aqui, divulgam-se exemplos de processos de polimerização em pasta semifluida nas patentes U.S. n°s 3.248.179 e 4.613.484.

Descrevem-se exemplos de processos em solução que são apropriadamente empregados com as composições catalisadoras da presente invenção nas patentes U.S. n°s 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 e 5.589.555. Muito preferivelmente, o processo em solução é uma polimerização de etileno ou uma copolimerização de etileno/propileno operada de maneira contínua ou semicontínua com elevada conversão de etileno, preferivelmente maior que 98 por cento, mais preferivelmente, conversão de etileno maior que 99,5 por cento. As temperaturas típicas para as polimerizações em solução são de 70 a 200°C, mais preferivelmente de 100 a 150°C.

Independentemente das condições de processo empregadas (fase gasosa, fase em pasta semifluida ou em solução) a fim de alcanças os benefícios da presente invenção, a presente polimerização é desejavelmente executada numa temperatura maior ou igual a 100°C, mais preferivelmente maior ou igual a 110°C, e muitíssimo preferivelmente maior ou igual a 115°C.

Propriedades de polímeros

Os polímeros produzidos pelo processo da invenção podem ser usados numa ampla variedade de produtos e de aplicações de uso final. Os polímeros produzidos pelo processo da invenção incluem polietilenos de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade linear, copolímeros de etileno/α-olefina, polipropileno, copolímeros de propileno e etileno, e terpolímeros de etileno/propileno/dieno. Os polímeros especialmente preferidos são os interpolímeros de propileno/etileno ou propileno/etileno/dieno contendo 65 por cento ou mais, preferivelmente 85 por cento ou mais de segmentos de propileno polimerizado ou de propileno substancialmente isotático.

Os homopolímeros de etileno e os copolímeros de elevado conteúdo de etileno formados pelo presente processo têm preferivelmente uma densidade na faixa de 0,85 g/cm^3 a 0,97 g/cm^3, mais preferivelmente na faixa de 0,86 g/cm^3 a 0,92 g/cm^3. Desejavelmente, eles têm adicionalmente um índice de fusão (I_2) determinado de acordo com ASTM D-1238, condição E, de 1 a 100 dg/min, preferivelmente de 2 a 10 dg/min. Os copolímeros de propileno/etileno preparados de acordo com o presente processo têm desejavelmente um ΔH_f (em J/g) de 25 a 55, preferivelmente de 29 a 52. Muito desejavelmente, os polímeros preparados de acordo com a presente invenção são copolímeros de propileno/etileno contendo de 85 a 95 por cento, preferivelmente de 87 a 93 por cento de propileno polimerizado, uma densidade de 0,860 a 0,885 g/cm^3, e uma taxa de fluxo de massa fundida (MFR) determinada de acordo com ASTM D-1238, condição L, de 0,1 a 500, preferivelmente de 1,0 a 10. Tipicamente, os polímeros produzidos pelo processo da invenção têm um distribuição de peso molecular ou índice de polidispersão (M_w/M_n ou PDI) de 2,0 a 15,0, preferivelmente de 2,0 a 10,0.

"Polidispersão ampla", "distribuição de peso molecular

ampla", "MWD ampla" e termos semelhantes significam um PDI maior ou igual a 3,0, preferivelmente de 3,0 a 8,0. Os polímeros para usar em aplicações de fibras e de revestimento por extrusão têm tipicamente uma polidispersão relativamente ampla. Os catalisadores compreendendo um complexo de acordo com a fórmula (I) adaptam-se especialmente para preparar tais interpolímeros de propileno/etileno tendo uma distribuição de peso molecular ampla para este uso final. "Polidispersão estreita", "distribuição de peso molecular estreita", "MWD estreita" e termos semelhantes significam um PDI menor que 3,0, preferivelmente de 2,0 a 2,7. Os polímeros para usar em aplicações adesivas têm preferencialmente uma polidispersão mais estreita. Os catalisadores compreendendo um complexo de acordo com a fórmula (I) adaptam-se especialmente para preparar tais interpolímeros de propileno/etileno tendo uma distribuição de peso molecular estreita para este uso final.

Uma técnica apropriada para determinar a distribuição de peso molecular dos polímeros é a cromatografia de permeação em gel (GPC) usando uma unidade cromatográfica de alta temperatura PL-GPC-220 de Polymer Laboratories equipada com quatro colunas de leito misto lineares (de Polymer Laboratories (de tamanho de partículas de 20 μm)). Ajusta-se a temperatura de estufa em 160°C com a zona quente de coletor de amostras automático em 160°C e a zona morna em 145°C. O solvente é o 1,2,4-triclorobenzeno contendo 200 ppm de 2,6-di-terciobutil-4-metil-fenol. A taxa de fluxo é de 1,0 mililitro/minuto e o volume de injeção é de 100 microlitros. Preparam-se soluções a cerca de 0,2 por cento das amostras para injeção dissolvendo a amostra em 1,2,4-triclorobenzeno purgado em nitrogênio contendo 200 ppm de 2,6-di-terciobutil-4-metil-fenol por 2,5 horas a 160°C com misturação suave.

Determina-se o peso molecular usando dez padrões de

poliestireno de distribuição de peso molecular estreita (EasiCal PSI de Polymer Laboratories variando de 580 a 7.500.000 g/mol) juntamente com seus volumes de eluição. Determinam-se os pesos moleculares equivalentes de polipropileno usando coeficientes de Mark-Houwink apropriados para polipropileno (J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984)) e para poliestireno (Macromolecules, 4, 507 (1971)) na equação de Mark-Houwink: $\{N\} = KMa$, onde $K_{PP} = 1,90 \times 10^{-4}$, $a_{PP} = 0,725$ e $K_{PS} = 1,26 \times 10^{-4}$, $a_{PS} = 0,702$. Uma técnica apropriada para medir propriedades térmicas de polímeros é por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os princípios gerais de medidas por DSC e aplicações de DSC para estudar polímeros cristalinos estão descritos em textos-padrão tal como, E. A. Turi, Ed., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, (1981). Uma técnica apropriada para executar análises por DSC é usando um dispositivo de DSC modelo Q1000 de TA Instruments, Inc. Para calibrar o instrumento, obtém-se uma primeira linha-base usando o DSC de -90°C a 290°C sem qualquer amostra na panela de alumínio de DSC. Depois, analisam-se 7 gramas de uma amostra nova de índio aquecendo a amostra a 180°C, resfriando a amostra a 140°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min seguido por manter a amostra isotermicamente a 140°C por 1 minuto, seguido por aquecimento da amostra de 140°C para 180°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e o início de fusão da amostra de índio são determinados e checados para estarem dentro dos limites de 0,5°C de 156,6°C para o início de fusão e dentro dos limites de 0,5 J/g de 28,71 J/j para o calor de fusão. Depois se analisa água desionizada resfriando uma pequena gota de amostra nova na panela de DSC de 25°C a -30°C numa taxa de resfriamento de 10°C/min. Mantém-se a amostra a -30°C por 2 minutos e se aquece a 30°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. Determina-se o início de fusão e checa-se para estar dentro dos limites de 0,5°C de 0°C.

Preparam-se as amostras comprimindo o polímero numa película fina numa temperatura de 190°C. Pesam-se cerca de 5 a 8 mg de amostra de película e colocam-se na panela de DSC. Crava-se a tampa na panela para garantir atmosfera fechada. Coloca-se a panela com a amostra na célula de DSC e depois se aquece numa taxa de 100°C/min até uma temperatura de 30°C acima da temperatura de fusão. Mantém-se a amostra nesta temperatura por cerca de 3 minutos e depois se resfria numa taxa de 10°C/min até -40°C, e mantém-se naquela temperatura por 3 minutos. Em seguida, aquece-se novamente numa taxa de 10°C/min até completar a fusão. Analisam-se as curvas de entalpia resultantes para temperatura máxima de fusão, temperaturas de início e máxima de cristalização, calor de fusão, e calor de cristalização.

Os presentes interpolímeros de propileno com etileno e opcionalmente α-olefinas de C_{4-20} têm um ponto de fusão relativamente amplo evidenciado pela curva de aquecimento de DSC. Acredita-se que isto pode ser devido à distribuição única de seqüências poliméricas de etileno dentro das cadeias poliméricas. Como uma conseqüência do fato anterior, os dados de ponto de fusão, T_m, não são aqui informados de modo geral ou utilizados na descrição de propriedades poliméricas. Determina-se a cristalinidade baseado nas medidas de ΔH_f, com a porcentagem de cristalinidade determinada pela fórmula: $\Delta H_f/165$ (J/g) x 100. Geralmente, observa-se um pico de fusão relativamente estreito para interpolímeros de propileno/etileno preparados usando um catalisador metalocênico enquanto que os polímeros de acordo com a presente invenção possuem uma curva de ponto de fusão relativamente ampla. Descobriu-se que os polímeros tendo um ponto de fusão ampliado são muito úteis em aplicações requerendo uma combinação de elasticidade e desempenho em alta temperatura, tais como fibras ou adesivos elastoméricos, por exemplo.

Uma característica na curva de DSC de polímeros de

propileno/etileno possuindo um ponto de fusão relativamente amplo é que T_{me}, temperatura na qual termina a fusão, permanece essencialmente a mesma e $T_{máx}$, temperatura máxima de fusão, diminui quando se aumenta a quantidade de etileno no copolímero. Uma característica adicional de tais polímeros é que a assimetria da curva de TREF é geralmente maior que -1,60, preferivelmente maior que -1,00.

A determinação de distribuição de comprimento de seqüência cristalizável num copolímero pode ser medida pela técnica de fracionamento por eluição com elevação de temperatura (TREF), divulgada por L. Wild, et al., Journal of Polymer Science, Physics Ed., 20, 441 (1982), Hazlitt, Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp., 45, 25 (1990), e em outros lugares. Uma versão desta técnica, fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura (ATREF), não trata do isolamento real de frações, mas de terminar mais acuradamente a distribuição de peso de frações, e é especialmente apropriada para uso com pequenos tamanhos de amostras. Enquanto TREF e ATREF foram originalmente aplicadas à análise de copolímeros de etileno e α-olefinas superiores, elas também podem ser adaptadas para a análise de copolímeros de propileno com etileno (ou α-olefinas superiores). A análise de copolímeros de propileno pode requerer o uso de temperaturas mais elevadas para a dissolução e cristalização de polipropileno isotático puro, mas a maioria dos produtos de copolimerização de interesse elui em temperaturas semelhantes às observadas para copolímeros de etileno. A tabela seguinte resume as condições usadas para a análise de copolímeros de propileno/etileno.

Parâmetro	Explicação
Tamanho e tipo de coluna	Peso de aço inoxidável com volume intersticial de 1,5 cm^3
Detector de massa	Detector de infravermelho de feixe único a 2920 cm^{-1}
Temperatura de injeção	150°C
Dispositivo controlador de temperatura	Estufa de °C
Solvente	1,2,4-triclorobenzeno
Concentração	0,1 a 0,3 por cento (peso/peso)
Taxa de resfriamento 1	140°C a 120°C @ -6°C/min
Taxa de resfriamento 2	120°C a 44,5°C @ -0,1°C/min
Taxa de resfriamento 3	44,5°C a 20°C @ -0,3°C/min
Taxa de aquecimento	20°C a 140°C @ 1,8°C/min
Taxa de aquisição de dados	12/min

Os dados obtidos de análise por TREF e ATREF são expressos como um gráfico normalizado de fração ponderal de polímero como uma função de temperatura de eluição. O mecanismo de separação é análogo àquele de copolímeros de etileno, através do qual o conteúdo molar do componente cristalizável (etileno) é o fator principal determinante da temperatura de eluição. No caso de copolímeros de propileno, o conteúdo molar de unidades de propileno isotático determina basicamente a temperatura de eluição. A curva de TREF ou ATREF de um copolímero de propileno/etileno homogêneo catalisado por metaloceno caracteriza-se por uma formação gradual de cauda em temperaturas de eluição mais baixas comparada com a exatidão ou escarpamento da curva em temperaturas de eluição mais elevadas. Uma estatística que reflete este tipo de assimetria é a obliqüidade. O índice de obliqüidade, S_{ix}, determinado pela fórmula seguinte, pode ser empregado como uma medida desta assimetria.

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

Define-se o valor $T_{máx}$ como a temperatura da fração

ponderal máxima eluindo entre 50 e 90°C na curva de TREF. T_i e w_i são, respectivamente, a temperatura de eluição e a fração ponderal de da i-ésima fração arbitrária na distribuição de TREF. As distribuições são normalizadas (a soma dos w_i é igual a 100 por cento) com respeito à área total da curva eluindo acima de 30°C. Portanto, o índice reflete somente as propriedades do polímero cristalizado e qualquer influência devido ao polímero não cristalizado (polímero ainda em solução ou em temperatura igual ou abaixo de 30°C) é omitida do cálculo.

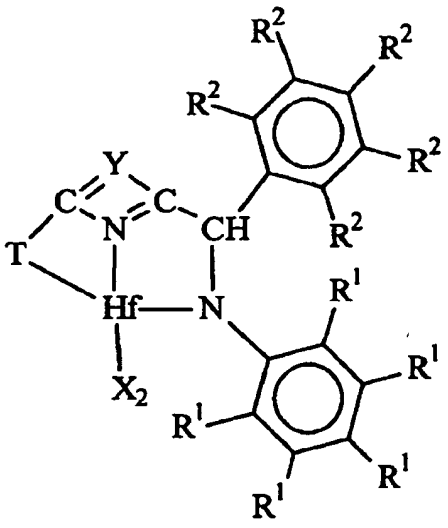
Determinados polímeros de acordo com a invenção tendo um ponto de fusão relativamente amplo na curva de DSC caracterizam-se desejavelmente por um índice de obliqüidade maior que -1,6, mais preferivelmente maior que -1,2.

A taticidade de polímero, conteúdo de propileno, regio-erros e outras propriedades são determinadas por técnicas-padrão de NMR. As taticidades (mm) ou (rr) são calculadas baseadas em tríades meso ou regio, e podem ser expressas como razões menores que um ou como porcentagens. Determina-se a isotaticidade de propileno no nível de tríade (mm) a partir de integrais da tríade mm (22,70-21,28 ppm), da tríade mr (21,28-20,67 ppm) e da tríade rr (20,67-19,74 ppm). Determina-se a isotaticidade mm dividindo a intensidade da tríade mm pela soma das tríades mm, mr, e rr. Para interpolímeros contendo etileno, corrige-se a região mr subtraindo a integral de pico de 37,5-39 ppm. Para copolímeros com outros monômeros que produzem picos nas regiões das tríades mm, mw, e rr, as integrais para estas regiões são corrigidas de modo semelhante subtraindo a intensidade do pico interferente usando técnicas-padrão de NMR, uma vez identificados os picos. Isto pode ser executado, por exemplo, por análise de uma série de copolímeros de vários níveis de incorporação de monômero, por trabalhos de literatura, por marcação isotópica, ou por outros meios conhecidos na técnica.

Incorporações específicas

As seguintes incorporações específicas da invenção e combinações das mesmas são especialmente desejáveis e assim descritas a fim de prover divulgação detalhada das reivindicações anexas.

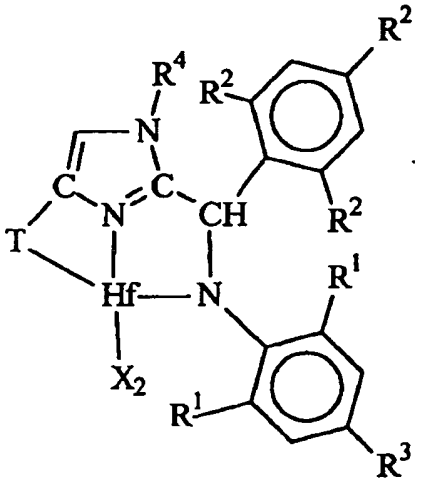
1. Complexo metálico correspondendo à fórmula:



(I)

na qual, em cada ocorrência X é independentemente grupo hidrocarbila de C_{1-20}, triidrocarbil silila ou triidrocarbil silil hidrocarbila; Y é um grupo formador de ponte de hidrocarbileno de C_{2-3} ou derivado substituído do mesmos tendo um total de 2 a 50 átomos, não contando hidrogênio, que juntamente com -C-N=C- forma um grupo policíclico ou cíclico alifático ou aromático de 5 ou 5 membros; T é um grupo cicloalifático ou aromático contendo um ou mais anéis; em cada ocorrência, R^1 é independentemente hidrogênio, halogênio, ou um ligante aniônico poliatômico monovalente, ou dois ou mais grupos R^1 se unem entre si formando um sistema de anéis fundidos polivalente; em cada ocorrência, R^2 é independentemente hidrogênio, halogênio, ou um ligante aniônico poliatômico monovalente, ou dois ou mais grupos R^2 se unem entre si formando um sistema de anéis fundidos polivalente.

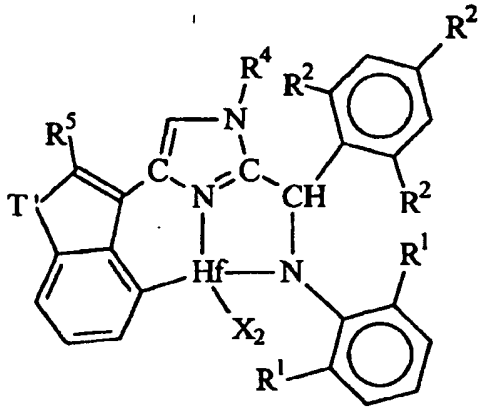
2. Complexo metálico, de acordo com a incorporação 1, correspondendo à fórmula:



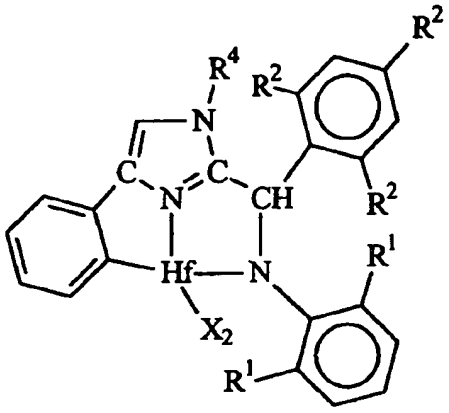
(II)

na qual, em cada ocorrência, R^1 é independentemente um grupo alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído, preferivelmente cada R^1 é isopropila; em cada ocorrência, R^2 é independentemente um grupo alquila de C_{1-12}, preferivelmente em pelo menos um grupo R^2 orto é metila ou alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído; R^3 é hidrogênio, halogênio ou R^1; R^4 é hidrogênio, alquila, arila, triidrocarbil silil ou triidrocarbil silil metila de 1 a 20 átomos de carbono; e X e T são tais como definidos anteriormente para os compostos de fórmula (I).

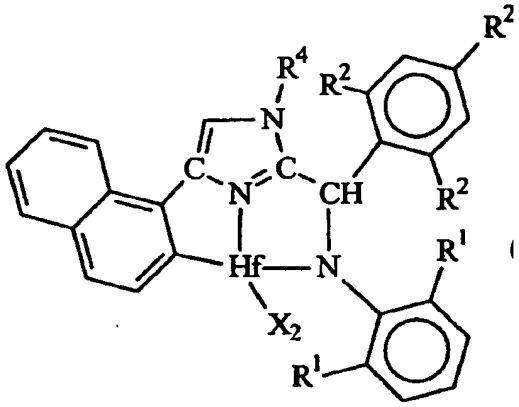
3. Complexo metálico, de acordo com a incorporação 2, correspondendo à fórmula:



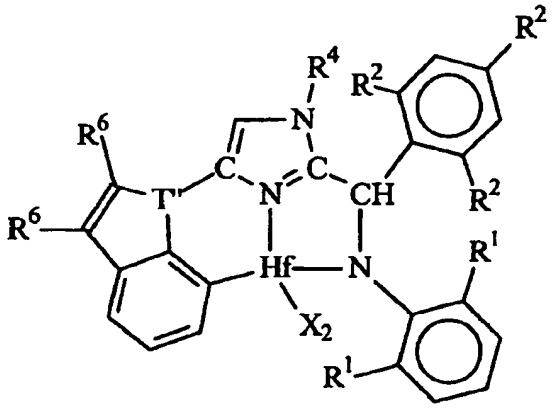
(IIa),



(IIb),



(IIc), ou



(IId)

na qual, em cada ocorrência R^1 é independentemente um grupo alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído; em cada ocorrência R^2 é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila de C_{1-12}; R^4 é metila ou isopropila; R^5 é hidrogênio ou alquila de C_{1-6}; R^6 é hidrogênio, alquila de C_{1-6} ou cicloalquila, ou dois grupos R^6 se unem formando um anel aromático fundido; T' é oxigênio, enxofre, ou um

grupo nitrogênio ou fósforo substituído por hidrocarbila de C_{1-20}; T" é nitrogênio ou fósforo; X está definido anteriormente com respeito à fórmula (I), e muitíssimo preferivelmente X é n-butila, n-octila ou n-dodecila.

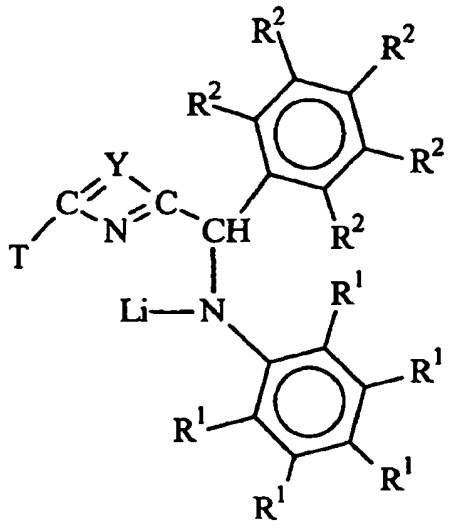
4. Complexo metálico, de acordo com qualquer uma das incorporações de 1-3, no qual X é n-butila, n-octila ou n-dodecila.

5. Complexo metálico, de acordo com a incorporação 3, selecionado do grupo consistindo de [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, ou uma mistura dos mesmos.

6. Complexo metálico, de acordo com qualquer uma das incorporações de 1-3, contendo menos que 100 ppm de subprodutos sais de magnésio.

7. Processo para a preparação de um complexo de háfnio de um ligante heterocíclico orgânico, conforme definido pela incorporação 1, por combinação de $HfCl_4$ com um derivado

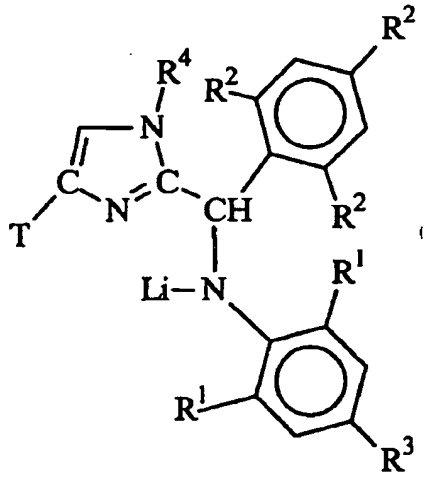
de lítio de um composto heterocíclico correspondente à fórmula:



(I')

na qual, Y, T, R^1 e R^2 estão definidos anteriormente na incorporação 1, reagindo o composto resultante com pelo menos 3 equivalentes de um derivado de brometo de magnésio ou de cloreto de magnésio de um grupo hidrocarbila, triidrocarbil silila ou triidrocarbil silil hidrocarbila de 4 a 20 átomos de carbono para formar o derivado tri-substituído, submetendo o derivado metálico tri-substituído a orto metalização formando assim uma ligação interna entre o metal e um átomo de carbono do grupo T e perda concomitante de um grupo X ligante, e recuperando o produto de reação orto metalizado resultante.

8. Processo, de acordo com a incorporação 7, no qual o derivado de lítio de um composto heterocíclico corresponde à fórmula:



(II')

na qual T, R^1, R^2 e R^3 estão definidos na incorporação 2.

9. Processo, de acordo com a incorporação 8, no qual o complexo de háfnio resultante é [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, ou uma mistura dos mesmos.

10. Processo de polimerização por adição, no qual um ou

mais monômeros olefínicos contatam com uma composição catalisadora em condições de polimerização, caracterizado pelo fato de a composição catalisadora compreender um complexo metálico conforme definido por qualquer uma das incorporações 1-4 e um co-catalisador.

11. Processo, de acordo com a incorporação 10, caracterizado pelo fato de ser um processo de polimerização em fase gasosa.

12. Processo, de acordo com a incorporação 11, no qual propileno e etileno copolimerizam, ou propileno, etileno, e um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etilideno norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-buteno copolimerizam numa temperatura de 30 a 120°C, numa pressão de 100 kPa a 10 MPa, e numa pressão parcial de hidrogênio de 25 a 500 kPa.

13. Processo de polimerização por adição, no qual um ou mais monômeros olefínicos contatam com uma composição catalisadora em condições de polimerização, caracterizado pelo fato de a composição catalisadora compreender um complexo metálico conforme definido pela incorporação 5 e um co-catalisador.

14. Processo, de acordo com a incorporação 13, caracterizado pelo fato de ser um processo de polimerização em fase gasosa.

15. Processo, de acordo com incorporação 14, caracterizado pelo fato de propileno e etileno copolimerizarem, ou propileno, etileno, e um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etilideno norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-buteno copolimerizarem numa temperatura de 60 a 150°C, numa pressão de 100 kPa a 10 MPa, e numa pressão parcial de hidrogênio de 25 a 500 kPa.

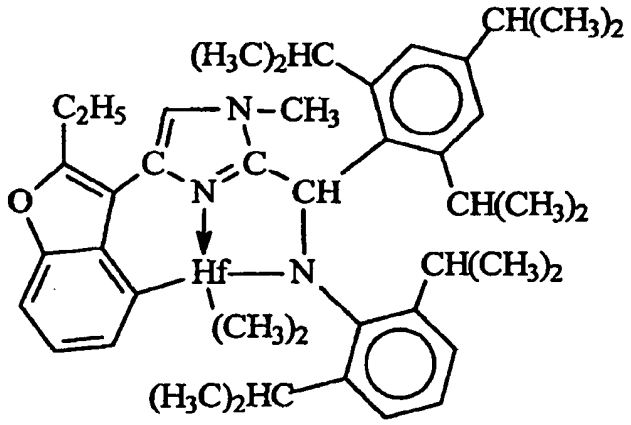
Exemplos

Ilustra-se ainda a invenção através dos exemplos seguintes que não devem ser considerados como limitativos

da presente invenção. O técnico treinado compreenderá que a invenção aqui divulgada poderá ser praticada na ausência de qualquer componente que não tenha sido divulgado especificamente. Se usado, o termo "de um dia para outro" refere-se a um intervalo de tempo de aproximadamente 16-18 horas; os termos "temperatura ambiente" e "temperatura do ar ambiente" referem-se a temperaturas de 20-25°C; e o termo "alcanos misturados" refere-se a uma mistura obtida comercialmente de hidrocarbonetos alifáticos obteníveis sob a denominação comercial ISOPAR E®, de Exxon Mobil Chemicals, Inc. No caso do nome de um composto aqui não estar de acordo com a representação estrutural do mesmo, a representação estrutural dominará. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de detalhamento foram executados numa atmosfera de nitrogênio seco usando técnicas de caixa seca. Todos os solventes usados foram de grau HPLC e foram secos antes de usá-los.

Exemplo 1

[N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3,4-diil-κ-C^4)-2-(N'-metil)imidazol-2-il) metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]dimetil háfnio.



A um balão de vidro de 250 mL equipado com agitação magnética adicionam-se 100 mL de éter dietílico e 2-etil benzofuran (20,0 g, 137 mmol). O balão de reação é depois resfriado a 0°C. Depois, adiciona-se bromo (8,40 mL, 164

mmol) num funil de adição contendo 50 mL de acetato de etila. Adiciona-se gota a gota a mistura no reator mantendo ao mesmo tempo a temperatura de 0°C. Enxágua-se o funil de adição com mais 20 mL de acetato de etila. Agita-se a mistura resultante por 2 horas mantendo-se a temperatura em 0°C. A reação é temperada com 50 mL de água. Os conteúdos do reator são então transferidos para um funil de separação de 1 L e enxaguados com 2 x 50 mL de água. As camadas orgânicas são combinadas e enxaguadas com 200 mL de uma solução saturada de tiossulfato de sódio. As camadas são separadas e a camada orgânica é seca em $MgSO_4$ para dar uma solução de cor âmbar. Remove-se a vácuo o solvente para dar o produto, 3-bromo-2-etil benzofuran, como um líquido amarelo claro que se usa sem purificação adicional (rendimento: 27,1 g, 88,0 por cento).

A um balão de vidro de 500 mL equipado com agitação magnética adicionam-se 200 mL de éter dietílico e 3-bromo-2-etil benzofuran (50,0 g, 223 mmol). O balão de reação é purgado com nitrogênio e depois resfriado a -78°C. Depois, adiciona-se gota a gota nBuLi (146 mL, 234 mmol) via um funil de adição. Mantém-se a reação em -78°C do começo ao fim da adição de nBuLi e depois se agita por 1 hora. Depois, adiciona-se boronato pinacolato de isopropila (45,8 g, 246 mmol) ao funil de adição e adicionado gota a gota na mistura reagente. Agita-se a mistura a -78°C por 1,5 h. Depois, remove-se o banho de resfriamento e permite-se que a mistura aqueça gradualmente até a temperatura ambiente. Tempera-se a reação com 200 mL de água. Os conteúdos do reator são então transferidos para um funil de separação de 1 L e extraídos com 4 x 50 mL de acetato de etila. Combinam-se as camadas orgânicas e remove-se a vácuo o solvente. O produto é re-dissolvido em cloreto de metileno e extraído com uma solução aquosa de NaOH para remover subprodutos fenólicos. A camada orgânica é então secada em $MgSO_4$ para dar uma solução amarela. Remove-se a vácuo o solvente

para dar 50,0 g de 3-pinacolato boronato-2-etil benzofuran como um líquido amarelo claro (rendimento: 82,2 por cento, pureza por GC/MS: 96 por cento).

A um balão de vidro com três gargalos de 500 mL purgado com N_2, seco adicionam-se 200 mL de éter dietílico seco e 4-bromo-N-metil imidazol (50,0 g, 311 mmol). O balão é então resfriado a -10°C com um banho de acetona/gelo. Depois se adiciona uma solução 2M de di-isopropil amida (171 mL, 342 mmol) em heptano/THF/etil-benzeno via seringa mantendo a temperatura em 0°C ou menor. Após 1 hora, adiciona-se gota a gota dimetilformamida (DMF) (36,1 mL, 466 mmol) durante 5 minutos. Agita-se a mistura reagente por 45 minutos a ou abaixo de 5°C e depois se tempera com uma solução aquosa saturada de ácido cítrico. Agita-se vigorosamente a mistura resultante até separar as duas fases. A camada orgânica é recuperada e lavada (3 x 200 mL) com água. Remove-se a vácuo o solvente para dar o produto desejado, 2-formil-4-bromo-(1)N-metil imidazol, como um sólido cristalino marrom (rendimento: 55,7 g, 95 por cento, 86 por cento de pureza por GC). Pode-se atingir pureza adicional por eluição através de alumina usando o solvente cloreto de metileno.

Adicionam-se 3-pinacolato boronato-2-etil benzofuran (61,6 g, 378 mmol), Na_2CO_3 (40,0 g, 378 mmol) e 2-formil-4-bromo-(1)N-metil imidazol (28,4 g, 151 mmol) num balão de vidro de 3 L equipado com agitação mecânica contendo uma solução de água desgaseificada (600 mL) e éter dimetílico (600 mL). Do lado de dentro de uma caixa seca dissolve-se 1,41 g de tetraquis(trifenil fosfina)-paládio (0) em 40 mL de tolueno desgaseificado anidro. A solução de Pd em tolueno é removida da caixa seca e carregada no reator via seringa sob uma camada de N_2. A solução bifásica é agitada vigorosamente e aquecida a 73°C por 14 horas. Em resfriamento até a temperatura ambiente, separa-se a fase orgânica. A camada aquosa é lavada duas vezes com 150 mL de acetato de etila. Combinam-se todas as fases orgânicas e remove-se a vácuo o solvente para

dar um óleo. A recristalização de hexano dá o produto, 4-(2-etil benzofuran-3-il)-2-formil-(1)N-metil imidazol, como um sólido marrom (rendimento: 25,6 g, 66,8 por cento).

Carrega-se um balão de vidro de fundo redondo de 250 mL com um gargalo com uma solução de 4-(2-etil benzofuran-3-il)-2-formil-(1)N-metil imidazol (59,9 g, 236 mmol) e 2,6-di-isopropil anilina (41,8 g, 236 mmol) em 50 mL de tolueno anidro. Ao balão de reação adiciona-se uma quantidade catalítica (10 mg) de ácido p-tolueno sulfônico. O reator é equipado com um sifão Dean Stark com um condensador e também com um par termoelétrico. Aquece-se a mistura a 110°C em N_2 por 12 horas. Depois se remove a vácuo o solvente para dar 103 g do produto, 2-(2,6-di-isopropil fenil)imina-4-3(2-etil benzofuran)-(1)N-metil imidazol, como um sólido marrom. Este material é secado em alto vácuo, enxaguado com hexano, e depois recristalizado de hexano (rendimento: 68,0 g, 69,7 por cento).

^1H NMR ($CDCl_3$)δ 1,2(d, 12H), 1,5(t, 3H), 3,0(septeto, 2H), 3,15(q, 2H), 4,2(s, 3H), 7,2(m, 3H), 7,35(m, 2H), 7,6(d, 2H), 7,85(d, 2H).

GC/MS 413(M+), 398, 370, 227, 211, 186, 170, 155, 144, 128, 115, 103.

Carrega-se um balão de vidro de 2 L de três gargalos equipado com agitador magnético e pulverização com N_2 com 2-(2,6-di-isopropil fenil)imina-4-3(2-etil benzofuran)-(1)N-metil imidazol (122 g, 296 mmol) e 700 mL de tolueno desgaseificado anidro. A solução é resfriada até -40°C após o que se adiciona gota a gota uma solução de 2,4,6-triisopropil fenil lítio (127 g, 606 mmol) dissolvido em éter dietílico por 30 minutos. Depois, a solução é aquecida até a temperatura ambiente por 1 hora e agitada e, temperatura ambiente por mais 1 hora. A reação é então temperada com 300 mL de água e 50 mL de cloreto de amônio. A camada orgânica é separada, lavada tr~es vezes com alíquotas de 100 mL de água. Combinam-se todas as

camadas orgânicas e remove-se a vácuo o solvente para produzir 200 g de sólido bruto. As impurezas sólidas são precipitadas com hexano e filtradas. Os líquidos-mães são reconcentrados e o material recristalizado com hexano para dar 82 g do produto, N-[2,6-bis(1-isopropil)fenil]-α-[2,4,6-(triisopropil)fenil]-4-3(2-etil benzofuran) 2-(1)N-metil imidazol metanamina, como um sólido amarelo claro. A separação cromatográfica dá mais 7,03 g de produto (rendimento: 89,0 g, 48,7 por cento).

^{1}H NMR ($CDCl_3$)δ 0,5(bs, 3H), 0,7(bs, 3H), 0,95(d, 6H), 1,25(d, 6H), 1,3-1,4(m, 12H), 1,6(t, 3H), 2,75(septeto, 1H), 2,9(septeto, 1H), 3,0(s, 3H), 3,1(septeto, 2H), 3,25(septeto, 1H), 3,35(q, 2H), 3,8(bs, 1H), 5,1(s, 1H), 5,7(s, 1H), 6,9(s, 1H), 6,95-7,1(m, 3H), 7,2(m, 2H), 7,45(dd, 2H), 7,75(dd, 2H)ppm.

GC/MS 617(M+), 442, 425, 399, 281, 227, 162, 120.

Transfere-se o N-[2,6-bis(1-isopropil)fenil]-α-[2,4,6-(triisopropil)fenil]-4-3(2-etil benzofuran 2-(1)N-metil imidazol metanamina (40,3 g, 65,2 mmol) para um balão de vidro de 2L e 3 gargalos, equipado com um agitador magnético e um par termoelétrico, e dissolve-se em 300 mL de tolueno. Adicionam-se, gota a gota, 40,8 mL de solução 1,60M de BuLi em hexanos ao balão. Agita-se a mistura reagente por 1 hora em temperatura ambiente. Adiciona-se $HfCl_4$ (19,8 g, 62,0 mmol) com agitação e aquece-se em refluxo a mistura por três horas. Após resfriamento, adicionam-se, gota a gota no balão, 67,4 mL de MeMgBr 3,0M em Et_2O por 30 minutos. Aplica-se vácuo no balão e removem-se os voláteis de um dia para outro. Os sólidos pretos remanescentes são transformados em pasta semifluida com 500 mL de tolueno e agita-se por uma hora, depois, a mistura é filtrada através de um funil de frita de média porosidade de 500 mL usando filtro auxiliar de terra diatomácea. Os sólidos são lavados com tolueno adicional (500 mL) até o filtrado ficar incolor. Remove-se a vácuo o solvente residual para dar o produto tri-alquilado, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-

tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il) metanaminato(2-)-$\kappa N^1, \kappa N^2$]trimetil háfnio como sólido marrom claro (rendimento: 40,6 g, 74 por cento).

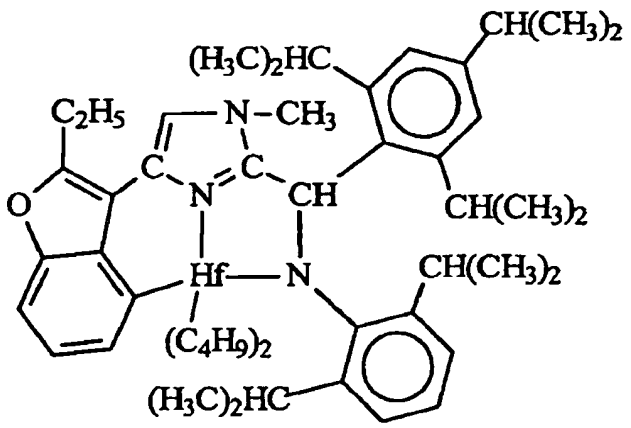
^{1}H NMR (C_6D_6)δ 0,40(d, 3H), 0,59(s, 9H), 0,72(d, 3H), 0,97(d, 3H), 1,25(d, 3H), 1,3-1,42(bm, 12H), 1,5(t, 3H), 1,64(d, 6H), 1,71(d, 6H), 2,54(s, 3H), 2,9(m, 4H), 3,12(septeto, 1H), 3,75(septeto, 1H), 3,86(septeto, 1H), 4,20(septeto, 1H), 6,1(s, 1H), 6,44(s, 1H), 7,11(s, 1H), 7,25-7,33(bm, 4H), 7,6(d, 2H), 7,8(d, 2H) ppm.

O aquecimento por várias horas a 70°C resulta em completa metalização do grupo benzofuranila no carbono C4 do anel benzila para formar de modo limpo o [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2,3-diil) metanaminato(2-)-$\kappa N^1, \kappa N^2$]dimetil háfnio.

^{1}H NMR (C_6D_6)δ 0,28(d, 3H), 0,44(d, 6H), 0,59(d, 3H), 0,78(s, 3H), 0,9(s, 3H), 1,1(d, 6H), 1,2(d, 6H), 1,18(t, 3H), 1,24(d, 6H), 1,4(d, 3H), 2,41(s, 3H), 2,59(q, 2H), 2,65(septeto, 1H), 2,75(septeto, 1H), 3,28(septeto, 1H), 3,57(septeto, 1H), 4,05(septeto, 1H), 6,27(s, 1H), 6,30(s, 1H), 6,91(s, 1H), 7,05(m, 2H), 7,1(m, 3H), 7,45(m, 1H), 8,65(d, 2H) ppm.

Exemplo 2

[N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3,4-diil-κ-C^4)-2-(N'-metil)imidazol-2-il) metanaminato(2-)-$\kappa N^1, \kappa N^2$]di(n-butil) háfnio.



Carrega-se um balão de vidro com N-[2,6-bis(1-isopropil)fenil]-α-[2,4,6-(triisopropil)fenil]-4-3(2-etil benzofuran) 2-(1)N-metil imidazol metanamina ((Ex. 1, f), 0,81 mmol dissolvido em 20 mL de tolueno). A esta solução adiciona-se 0,81 mmol de n-BuLi (solução 2,5M em hexanos) por seringa. Agita-se esta solução por 30 minutos e remove-se o tolueno usando um sistema de vácuo fixado à caixa seca. Adiciona-se hexano e remove-se por vácuo, adiciona-se novamente, e a pasta semifluida resultante filtrada para dar o sal de lítio como um sólido branco (0,20 g, 0,32 mmol; 40 por cento). Depois, carrega-se uma jarra de vidro com o sólido branco dissolvido em 30 mL de tolueno. A esta solução adiciona-se 0,32 mmol de $HfCl_4$ sólido. O recipiente é tampado com um condensador de refluxo refrigerado a ar e se aquece a mistura em refluxo por cerca de 4 horas. Após resfriamento, adiciona-se por seringa 1,1 mmol de BuMgCl (3,5 equivalentes, solução 2,0M em éter dietílico) e agita-se a mistura resultante de um dia para outro em temperatura ambiente. Remove-se a vácuo o solvente da mistura reagente. Adiciona-se tolueno (30 mL) ao resíduo, filtra-se a mistura, e lava-se o resíduo com tolueno adicional (30 mL). Remove-se a vácuo o solvente das soluções combinadas de tolueno e se adiciona hexano e depois se remove a vácuo. Repete-se mais uma vez este processo para dar o produto tri-alquilado, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il) metanaminato(2-)-$\kappa N^1,\kappa N^2$]tri(n-

butil) háfnio como sólido vítreo branco.

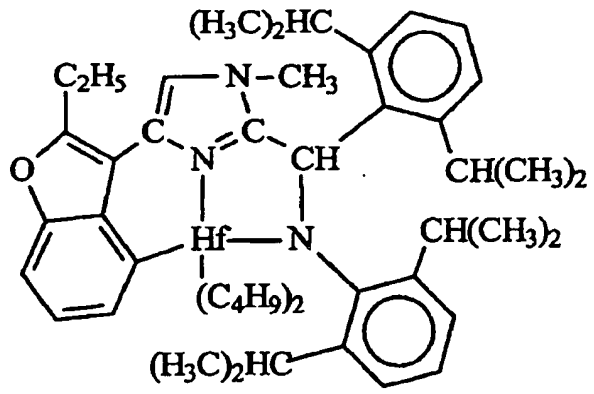
^{1}H NMR (C_6D_6)δ 7,62(d, J= 8 Hz, 1H), 7,42(d, J= 8 Hz, 1H), 7,25-7,00(multipletos, 6H), 6,93(d, J= 2 Hz, 1H), 6,22(s, 1H), 5,84(s, 1H), 3,95(septeto, J= 7Hz, 1H), 3,71(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,60(septeto, J= 8 Hz, 1H), 2,89(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,85(q, J= 8 Hz, 2H), 2,72(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,32(s, 3H), 2,0-0,8(multipletos, prótons de cadeia de alquila), 1,55(d, J= 7 Hz, 3H), 1,54(d, J= 7 Hz, 3H), 1,41(d, J= 7 Hz, 3H), 1,40(d, J= 7 Hz, 3H), 1,18(d, J= 7 Hz, 3H), 1,17(d, J= 7 Hz, 3H), 1,05(d, J= 7 Hz, 3H), 0,90(t, J= 7 Hz, 9H), 0,76(t, J= 7 Hz, 3H), 0,72(d, J= 7 Hz, 3H), 0,52(d, J= 7 Hz, 3H), 0,20(d, J= 7 Hz, 3H).

O produto precedente é aquecido por várias horas a 70°C resultando em metalização do ligante benzofuranila no carbono C4 para formar [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3,4-diil-κ-C^4)-2-(N'-metil)imidazol-2-il) metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(n-butil)háfnio. Testa-se o complexo para solubilidade dissolvendo em metil-ciclo-hexano a 20°C. A solubilidade assim medida é maior que 5 por cento.

^{1}H NMR (C_6D_6)δ 8,88(m, 1H), 7,52(d, J= 4 Hz, 2H), 7,20-7,05(multipletos, 4H), 6,99(d, J= 2 Hz, 1H), 6,36(s, 2H), 3,99(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,65(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,30(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,79(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,71(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,66(qd, J= 8,3 Hz, 2H), 2,50(s, 3H), 2,15(multipleto, 2H), 1,86(multipleto, 1H), 1,6-0,6(multipletos, prótons de cadeia de alquila), 1,50(d, J= 7 Hz, 3H), 1,40(d, J= 7 Hz, 3H), 1,37(d, J= 7 Hz, 3H), 1,28(d, J= 7 Hz, 3H), 1,22(t, J= 8 Hz, 3H), 1,21(d, J= 7 Hz, 3H), 1,12(d, J= 7 Hz, 3H), 0,90(t, J= 7 Hz, 9H), 0,86(t, J= 7 Hz, 3H), 0,66(d, J= 7 Hz, 3H), 0,63(d, J= 7 Hz, 3H), 0,36(d, J= 7 Hz, 3H).

Exemplo 3

[N-(2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2,6-di(1-metiletil) fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(n-butil)háfnio.



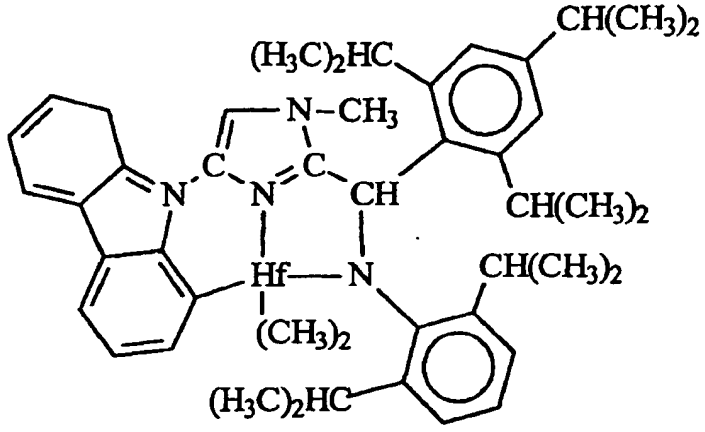
As condições de reação do Exemplo 1 são repetidas substancialmente exceto que na etapa (f) se substitui o 2,6-di-isopropil fenil lítio por 2,4,6-triisopropil fenil lítio. Mais particularmente, carrega-se um balão de vidro com 2-(2,6-di-isopropil fenil)imina-4-(2-etil benzofuran)-(1)N-metil imidazol dissolvido em 20 mL de tolueno. A esta solução adiciona-se 0,78 mmol de n-BuLi (solução 2,5M em hexanos) por seringa e imediatamente após a adição remove-se a vácuo o tolueno. Adiciona-se hexano e remove-se por vácuo, depois se adiciona novamente, e a pasta semifluida resultante filtrada para dar 0,21 g, 0,35 mmol; 44 por cento, do sal de lítio do ligante livre como um sólido branco. Coloca-se o sólido num balão de vidro e se dissolve em 30 mL de tolueno. A esta solução adiciona-se 0,35 mmol de $HfCl_4$ sólido. O recipiente é tampado com um condensador de refluxo refrigerado a ar e se aquece a mistura em refluxo por cerca de 4 horas. Após resfriamento, adiciona-se por seringa 1,2 mmol de BuMgCl (3,5 equivalentes, solução 2,0M em éter dietílico) e agita-se a mistura resultante de um dia para outro em temperatura ambiente. Remove-se a vácuo o solvente (tolueno e éter dietílico) da mistura reagente. Adiciona-se hexano (30 mL) ao resíduo, depois se remove por filtração, e lavam-se os sólidos novamente com hexano adicional (30 mL). O produto sólido vítreo branco é recuperado dos extratos combinados de hexano e convertido para o derivado de dibutila aquecendo em solução de benzeno a 50°C de um dia para outro.

A solubilidade do complexo de dibutila recuperado em

metil-ciclo-hexano medida a 20°C é maior que 5 por cento. ^{1}H NMR (C_6D_6)δ 8,88(m, 1H), 7,52(d, J= 4 Hz, 2H), 7,20-7,10(multipletos, 4H), 6,97(m, 2H), 6,32(s, 1H), 6,30(s, 1H), 4,01(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,64(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,26(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,75(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,61(qd, J= 8,3 Hz, 2H), 2,38(s, 3H), 2,15(multipleto, 2H), 1,86(multipleto, 1H), 1,6-0,6(multipletos, prótons de cadeia de alquila), 1,50(d, J= 7 Hz, 3H), 1,34(d, J= 7 Hz, 3H), 1,32(d, J= 7 Hz, 3H), 1,25(d, J= 7 Hz, 3H), 1,18(t, J= 8 Hz, 6H), 1,03(d, J= 7 Hz, 3H), 0,88(d, J= 7 Hz, 3H), 0,83(t, J= 7 Hz, 9H), 0,61(d, J= 7 Hz, 3H), 0,55(d, J= 7 Hz, 3H), 0,38(d, J= 7 Hz, 3H).

Exemplo 4

[N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(metil)háfnio



(a) Numa atmosfera de N_2 carrega-se um balão de vidro com 2,35 mmol de 2-(1)N-metil imidazol metanamina-N-[2,6-(di-isopropil)fenil]-α-[2,4,6-(triisopropil) fenil]-4-(N-carbazol) e se adicionam 60 mL de tolueno. A esta solução adicionam-se gota a gota 2,35 mmol de n-BuLi (solução 2,03M em ciclo-hexano) por seringa e se agita a solução em temperatura ambiente por 2 horas. A esta solução adicionam-se 2,35 mmol de $HfCl_4$ sólido numa porção. Aquece-se gradualmente a mistura até 105°C por 30 minutos, depois se mantém nesta temperatura por 90 minutos. Após resfriamento, adiciona-se gota a gota por

seringa 7,2 mmol de MeMgBr (3,1 equivalentes, solução 3,0M em éter dietílico) e agita-se a mistura resultante por 30 minutos em temperatura ambiente. Remove-se a vácuo os voláteis da mistura reagente de um dia para outro. O resíduo é agitado em 50 mL de tolueno, filtrado, e os voláteis dos estratos de tolueno combinados são removidos a vácuo. Os sólidos resultantes são agitados em 20 mL de pentano, permitidos sedimentar, depois separados do sobrenadante por decantação. O material marfim é secado a vácuo para prover 1,05 g da espécie tri-alquilada, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il)-2-(N'-metil) imidazol-2-il) metanaminato(2-)-$\kappa N^1,\kappa N^2$]tri(metil)háfnio em rendimento de 51 por cento.

^{1}H NMR (C_6D_6)δ 0,14(d, 3H), 0,15(s, 9H), 0,38(d, 3H), 0,63(d, 3H), 0,65(d, 3H), 0,83(d, 3H), 1,0(d, 3H), 1,17(d, 3H), 1,2(d, 3H), 1,23(d, 3H), 1,19(d, 3H), 2,17(s, 3H), 2,58(septeto, 1H), 2,78(septeto, 1H), 3,42(septeto, 1H), 3,45(septeto, 1H), 3,82(septeto, 1H), 5,4(s, 1H), 6,18(s, 1H), 6,78(s, 1H), 6,82(d, 1H), 6,9-7,25(bm, 7H), 7,38(t, 1H), 7,42(d, 1H), 7,85(t, 1H) ppm.

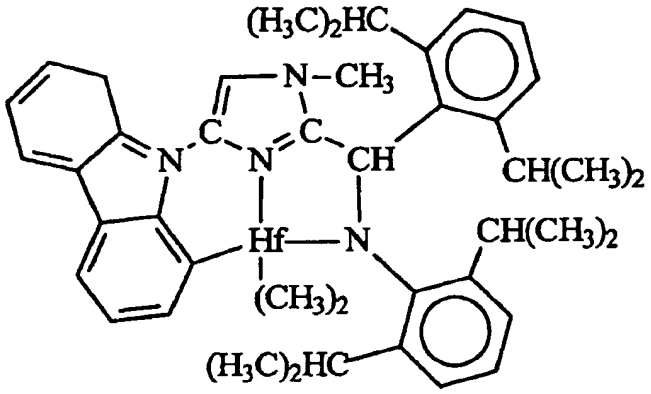
(b) Uma amostra de 800 mg (0,929 mmol) do composto precedente é agitada em 15 mL de tolueno e aquecida de um dia para outro a 100°C numa atmosfera de N_2. Removem-se os voláteis a vácuo e os sólidos resultantes são lavados com 10 mL de pentano. Após secagem a vácuo, obtêm-se 688 mg do composto-título como um sólido marfim (rendimento de 88 por cento do composto tri-alquilado precedente).

^{1}H NMR (500 MHz, 25°C, C_6D_6)δ 0,34(d, J= 7 Hz, 3H), 0,38(d, J= 7 Hz, 3H), 0,64(d, J= 7 Hz, 3H), 0,77(s, 3H), 0,96(s, 3H), 1,09(d, J= 7 Hz, 3H), 1,16(d, J= 7 Hz, 3H), 1,17(d, J= 7 Hz, 3H), 1,22(d, J= 7 Hz, 3H), 1,24(d, J= 7 Hz, 3H), 1,38(d, J= 7 Hz, 3H), 1,47(d, J= 7 Hz, 3H), 2,51(s, 3H), 2,71(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,80(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,27(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,53(septeto, J= 7 Hz, 1H), 4,09(septeto, J= 7 Hz, 1H), 6,31(s, 1H), 6,44(s, 1H), 6,97(d, J= 2 Hz, 1H), 7,07(d, J= 2 Hz, 1H),

7,11-7,19(multipletos, 3H), 7,33(m, 2H), 7,44(m, 1H), 7,60(dd, J= 8,7 Hz, 1H), 8,07(dq, J= 8,1 Hz, 1H), 8,11(dd, J= 8,1 Hz, 1H), 9,02(dd, J= 7,1 Hz, 1H) ppm.

Exemplo 5

[N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(metil)háfnio



(a) Numa atmosfera de N_2 dissolve-se num balão de vidro equipado com um aparelho de Dean Stark, dissolve-se uma mistura reagente bruta que é principalmente de 2-formil-4-bromo-(1)N-metil imidazol (20,5 g) em tolueno (250 mL) com traços de ácido p-tolueno sulfônico (4-5 mg). Usando análises de GC e NMR, adicionam-se em porções, 2,6-di-isopropil anilina (adição total de 16,5 g, 93,0 mmol) até o aldeído ser convertido inteiramente em imina. Resfria-se a mistura reagente e remove-se o solvente sob pressão reduzida. Usa-se o produto, 2-(2,6-di-isopropil fenil)imina-4-bromo-(1)N-metil imidazol (35,3 g), sem purificação adicional. Alternativamente, recristaliza-se o produto usando hexano.

^{1}H NMR (C_6D_6)δ 8,14(s, 1H), 7,12-7,22(m, 3H), 7,03(s, 1H), 4,13(s, 3H), 2,93(septeto, J= 7 Hz, 2H), 1,16(d, J= 7 Hz, 12H).

(b) Numa atmosfera de N_2 carrega-se um recipiente equipado com agitador magnético com 2-(2,6-di-isopropil fenil)imina-4-bromo-(1)N-metil imidazol (3,0 g, 8,6 mmol), carbazol (1,44 g, 8,61 mmol), N,N'-dimetil etilenodiamina (0,30 g, 3,45 mmol), iodeto de cobre(I) (0,16 g, 0,86 mmol), fosfato tri-básico de potássio (3,84

g, 18,09 mmol) e tolueno (25 mL). Submete-se esta mistura a refluxo de um dia para outro. Após resfriamento dilui-se a reação com água (25 mL) e mais tolueno (100 mL). Lava-se a camada orgânica uma vez com água e uma vez com salmoura. A solução em tolueno é secada em Na_2SO_4 e evaporada sob pressão reduzida. O produto, 2-(2,6-di-isopropil fenil)imina-4-(carbazol-1-il)-(1)N-metil imidazol (3,4 g) é purificado lavando e filtrando de pentano frio.

^1H NMR (C_6D_6)δ 8,29(s, 1H), 8,08(d, J= 7 Hz, 2H), 7,72(d, J= 8 Hz, 2H), 7,43(t, J= 7 Hz, 2H), 7,08-7,29(m, 6H), 4,26(s, 3H), 3,04(septeto, J= 7 Hz, 2H), 1,22(d, J= 7 Hz, 12H).

(c) Dissolve-se a imina, 2-(2,6-di-isopropil fenil)imina-4-(N-carbazolil)-(1)N-metil imidazol (2,80 g, 6,44 mmol), em tolueno (20-25 mL) dentro de uma caixa de luvas carregada com atmosfera de N_2. O aril lítio sódio, 2,6-di-isopropil fenil lítio, é adicionado em porções (1,63 g e 1,0 g) após dissolver em éter (5-7 mL). Após cada porção analisa-se por NMR uma alíquota da reação para checar o desaparecimento do sinal de próton de imina. A análise após a 2ª porção de aril lítio indica que a imina foi consumida e que a reação foi completada. Remove-se a mistura reagente da caixa de luvas e mistura-se lentamente com solução 1N de NH_4Cl (15 mL). A camada orgânica é separada, secada em Na_2SO_4 e evaporada sob pressão reduzida. O produto, N-[2,6-(di-isopropil)fenil]-α-[2,6-(di-isopropil) fenil]-4-(carbazol-1-il)-2-(1)N-metil imidazol metanamina (2,9 g), é purificado lavando e filtrando de pentano frio.

^1H NMR (C_6D_6, sonda a 80°C)δ 8,01(d, J= 7 Hz, 2H), 7,80(d, J= 8 Hz, 2H), 7,39(t, J= 7 Hz, 2H), 7,20(t, J= 7 Hz, 2H), 7,0-7,15(m, 6H), 6,30(s, 1H), 5,66(s, 1H), 5,32(s, 1H), 3,49(t, J= 7 Hz, 4H), 2,53(s, 3H), 1,15(d, J= 7 Hz, 12H), 0,90(d, J= 7 Hz, 6H), 0,71(d, J= 7 Hz, 6H).

(d) Dentro de uma caixa de luvas carregada com N_2 dissolve-se o ligante, N-[2,6-(di-isopropil)fenil]-α-

[2,6-(di-isopropil) fenil]-4-(carbazol-1-il)-2-(1)N-metil imidazol metanamina (2,9 g, 4,86 mmol), em hexano (50 mL) e adiciona-se lentamente por seringa n-butil lítio 2,5M (2 mL, 5,0 mmol) e deixa-se a mistura agitando por mais de 1 hora. Coloca-se a mistura dentro do freezer da caixa de luvas (-40°C) de um dia para outro. A solução é aquecida até temperatura ambiente e o hexano removido sob pressão reduzida e substituído por tolueno (50 mL), Adiciona-se tetracloreto de háfnio (1,56 g, 4,86 mmol) e submete-se a mistura a refluxo por 2 horas e depois se resfria. Após o resfriamento até temperatura ambiente adiciona-se brometo de metil magnésio 3N em éter (5,65 mL, 17,0 mmol) por seringa e a mistura reagente deixada agitando de um dia para outro. Aquece-se a mistura a 115°C por 3 a 4 horas e depois se resfria novamente. Os sólidos são removidos por filtração a vácuo e lavados totalmente com mais tolueno até que o filtrante se torne incolor. Evapora-se a solução de tolueno sob pressão reduzida. A análise do produto bruto por NMR sugere a partir de múltiplos sinais de isopropil metil que a reação com brometo de metil magnésio está incompleta. O produto bruto é re-dissolvido em tolueno e se adiciona novamente o brometo de metil magnésio 3N (1 mL, 3 mmol). A reação é agitada em temperatura ambiente de um dia para outro, filtrada, extraída sob pressão reduzida e o produto bruto é isolado após lavagem e filtração de hexano frio. O produto, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(metil)háfnio (700 mg), é um pó branco.

^{1}H NMR (C_6D_6)δ 8,98(d, J= 7 Hz, 1H), 8,09(d, J= 7 Hz, 1H), 8,04(d, J= 7 Hz, 1H), 7,58(t, J= 8 Hz, 1H), 7,40 (m, 1H), 7,27-7,33(m, 2H), 6,93-7,18(multipletos, 6H), 6,42(s, 1H), 6,27(s, 1H), 4,11(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,52(septeto, J= 7 Hz, 1H), 3,24(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,73(septeto, J= 7 Hz, 1H), 2,43(s, 3H), 1,03(d, J= 7 Hz, 3H), 0,94(s, 3H), 0,76(s, 3H), 0,61(d, J= 7 Hz, 3H),

0,38(d, J= 7 Hz, 3H), 0,32(d, J= 7 Hz, 3H).

Homopolimerizações de propileno em reator de batelada

Executam-se polimerizações num reator de batelada de solução de autoclave de aço inoxidável de 3,8 L encamisado, agitado, controlado por computador. O fundo do reator é preparado com uma válvula de descarga de fundo de orifício largo, que esvazia os conteúdos de reator num recipiente de aço inoxidável de 6 L. O recipiente é ventilado para um tanque de sangria de 30 galões, tanto o recipiente como o tanque são purgados com nitrogênio. Todas as substâncias químicas usadas para composição de polimerização e de catalisador são passadas através de colunas de purificação, para remover quaisquer impurezas. Propileno e solventes passam através de 2 colunas, a primeira contendo alumina, a segunda contendo um reagente purificador (Q5™ obtenível de Englehardt Corporation). Os gases nitrogênio e hidrogênio passam através de uma única coluna contendo o reagente Q5™.

Resfria-se o reator a 50°C antes de carregá-lo. Ele é carregado com 1400 g de alcanos misturados, hidrogênio(usando um tanque de carregamento de 50 mL calibrado e uma pressão diferencial num tanque de carregamento pressurizado a 0,4 MPa), seguido por 600 g de propileno usando um fluxômetro de micromovimento. O reator é então conduzido até a temperatura desejada antes da adição da composição catalisadora.

Emprega-se o complexo metálico (catalisador) como uma solução 0,2 mM em tolueno. As soluções de complexo metálico e soluções de tolueno de ativador e componente terciário são manuseadas numa caixa de luvas inerte, misturadas num pequeno frasco, retiradas numa seringa e transferidas sob pressão no tanque de carregamento de catalisador. Isto é seguido por 3 enxágües de tolueno, de 5 mL cada. O co-catalisador usado é um borato de alquil (de cadeia longa) amônio de estequiometria aproximada mente igual a tetraquis(pentafluorofenil)borato de metil-di(octadecil)amônio (MDB) ou um sal aromático de amônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de 4-n-butil fenil-N,N-di(hexil)amônio (PDB). O componente terciário usado é o metil aluminoxano modificado por tri(isopropil)alumínio (MMAO-3^{ATM}, obtenível de Akzo Nobel, Inc.) numa razão molar (complexo metálico:co-catalisador:componente terciário) de 1:1,2:30. O tanque de carregamento é pressurizado com N_2 a 0,6 MPa acima da pressão de reator, e os conteúdos são rapidamente soprados no reator. Tanto a liberação de calor da reação como a queda de pressão são monitorados do começo ao fim do tempo de ocorrência da reação. Após 10 minutos de polimerização o agitador é parado, aumenta-se a pressão do reator para 3,4 MPa com N_2, e a válvula de fundo é aberta para esvaziar os conteúdos de reator para o recipiente de coleta. Os conteúdos são vertidos em bandejas e colocados numa coberta de laboratório onde o solvente é evaporado de um dia para outro. As bandejas são então transferidas para um forno a vácuo, onde elas são aquecidas até 145°C a vácuo para remover qualquer solvente remanescente. Após resfriamento das bandejas até temperatura ambiente, os polímeros são quantificados e analisados. A Tabela 1 contém os resultados.

Tabela 1

Série	Complexo (μm)	Co-cat.	T Rxn. (°C)	ΔT (°C)	Pro-duto (g)	Eficiência g pol./g Hf	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn
A*	A[1](3,00)	MDB	90	0,9	118	220.000	150,6	191.400	2,12
1	Ex1(1,25)	MDB	90	13,1	277	1.240.000	151,0	210.800	3,36
2	Ex1(1,25)	MDB	110	6,1	153	686.000	149,1	203.900	3,65
3	Ex1(1,25)	PDB	110	7,3	162	726.000	149,2	119.600	2,62

*Comparativo, não um exemplo da invenção

[1][N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2-(1-metil etil)fenil]-6-(1,2-naftalenodiil-κ-C^2)-2-piridina metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(metil)háfnio

Estudos de perfil de ativação de catalisador

Comparam-se os perfis térmicos de complexos metálicos iniciando polimerização em condições substancialmente adiabáticas. No teste, adicionam-se acuradamente 10 mL de

1-octeno de grau de polimerização num pequeno frasco de 40 mL, adiciona-se uma barra de agitação e coloca-se o pequeno frasco numa luva isolada e coloca-se num agitador magnético. Adiciona-se acuradamente uma quantidade de co-catalisador de aluminoxano (MAO, obtenível de Albemarle, Corporation) no pequeno frasco e depois se adiciona 0,2 μmol do complexo metálico a ser testado. O pequeno frasco é vedado com um septo de topo e um par termoelétrico é empurrado através do septo e abaixo da superfície do 1-octeno. Registra-se a temperatura em intervalos de 5 segundos até se atingir pelo menos a temperatura máxima. O tempo decorrido até se atingir a temperatura máxima (TMT) é uma indicação direta do perfil de ativação do complexo metálico particular nas condições testadas. Testam-se quatro diferentes razões de aluminoxano para complexo metálico, 300/1, 150/1, 75/1 e 37,5/1. Os resultados comparando o presente complexo de dimetila com o correspondente complexo de trimetila estão contidos na Tabela 2, e demonstram que o complexo da presente invenção possui TMT aumentado assim como liberação de calor reduzida. Os resultados em Al/Hf= 37,5 estão graficamente ilustrados na Figura 1.

Tabela 2

	Exoterma °C em Al/Hf indicado				TMT (minutos) em Al/Hf indicado			
Complexo	300	150	75	37,5	300	150	75	37,5
HIT*[1]	85,3	80,1	77,6	74,6	10,9	12,8	17,5	30,6
Ex. 1	63,8	60,1	51,5	34,9	27,2	35,7	69,1	221,5

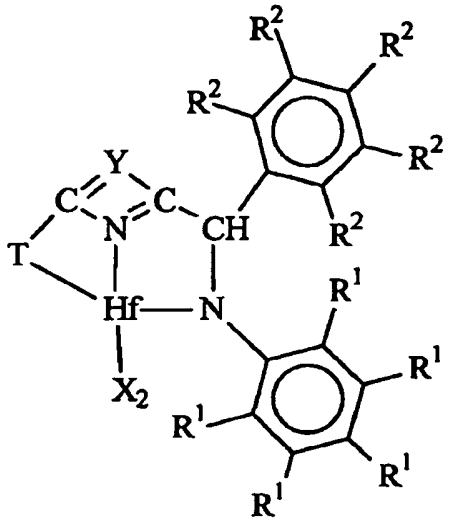
*Comparativo, não um exemplo da invenção

[1] [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2- etil benzofuran-3-il)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]tri(metil)háfnio.

PI0710318-2

REIVINDICAÇÕES

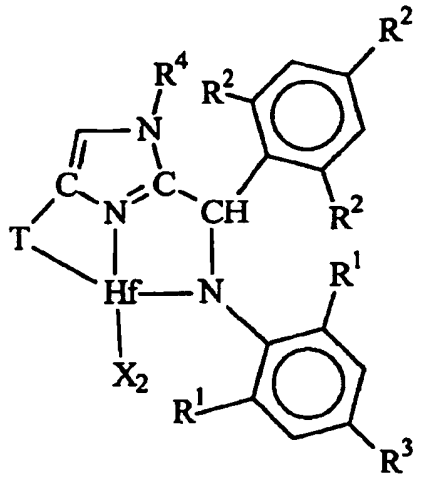
1. Complexo metálico, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



(I)

na qual, em cada ocorrência X é independentemente grupo hidrocarbila de C_{1-20}, triidrocarbil silila ou triidrocarbil silil hidrocarbila; Y é um grupo formador de ponte de hidrocarbileno de C_{2-3} ou derivado substituído do mesmos tendo um total de 2 a 50 átomos, não contando hidrogênio, que juntamente com -C-N=C- forma um grupo policíclico ou cíclico alifático ou aromático de 5 ou 5 membros; T é um grupo cicloalifático ou aromático contendo um ou mais anéis; em cada ocorrência, R^1 é independentemente hidrogênio, halogênio, ou um ligante aniônico poliatômico monovalente, ou dois ou mais grupos R^1 se unem entre si formando um sistema de anéis fundidos polivalente; em cada ocorrência, R^2 é independentemente hidrogênio, halogênio, ou um ligante aniônico poliatômico monovalente, ou dois ou mais grupos R^2 se unem entre si formando um sistema de anéis fundidos polivalente.

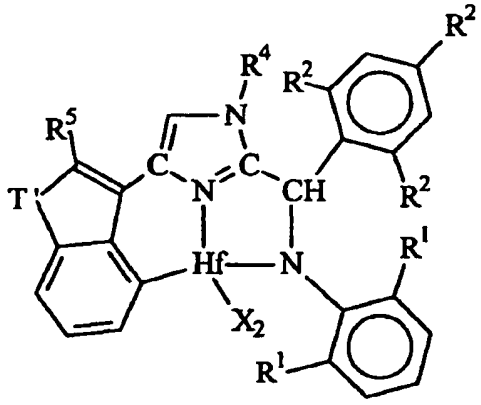
2. Complexo metálico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



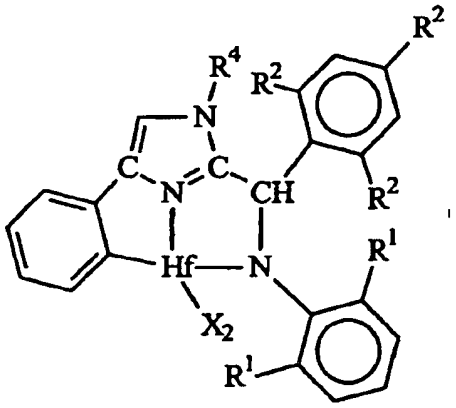
(II)

na qual, em cada ocorrência, R^1 é independentemente um grupo alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído, preferivelmente cada R^1 é isopropila; em cada ocorrência, R^2 é independentemente um grupo alquila de C_{1-12}, preferivelmente em pelo menos um grupo R^2 orto é metila ou alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído; R^3 é hidrogênio, halogênio ou R^1; R^4 é hidrogênio, alquila, arila, triidrocarbil silil ou triidrocarbil silil metila de 1 a 20 átomos de carbono; e X e T são tais como definidos anteriormente para os compostos de fórmula (I).

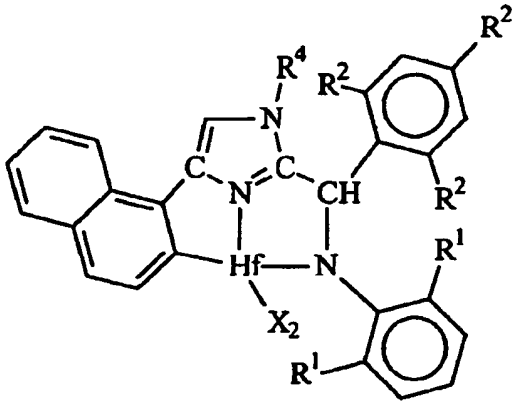
3. Complexo metálico, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



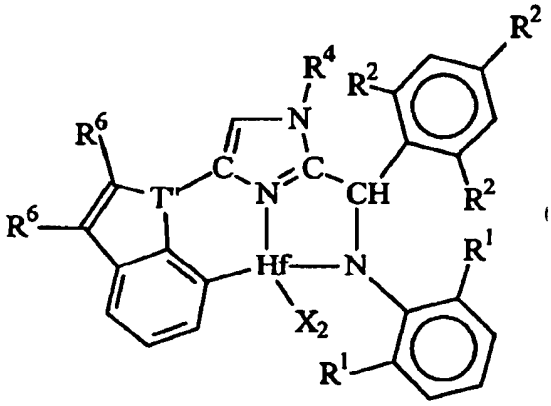
(IIa)



(IIb)



(IIc), ou



(IId)

na qual, em cada ocorrência R^1 é independentemente um grupo alquila de C_{3-12} no qual o carbono ligado ao anel fenila é secundário ou terciário substituído; em cada ocorrência R^2 é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila de C_{1-12}; R^4 é metila ou isopropila; R^5 é hidrogênio ou alquila de C_{1-6}; R^6 é hidrogênio, alquila de C_{1-6} ou cicloalquila, ou dois grupos R^6 se unem formando um anel aromático fundido; T' é oxigênio, enxofre, ou um

grupo nitrogênio ou fósforo substituído por hidrocarbila de C_{1-20}; T" é nitrogênio ou fósforo; X está definido anteriormente com respeito à fórmula (I).

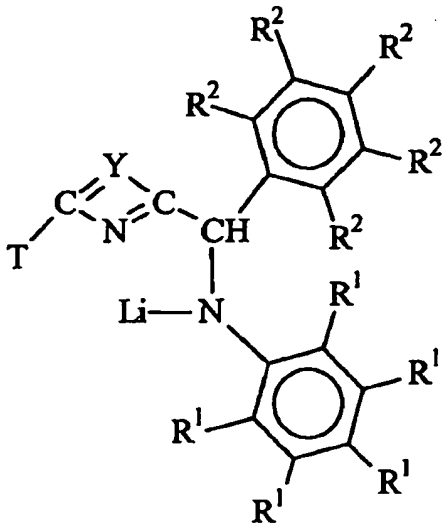
4. Complexo metálico, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1-3, caracterizado pelo fato de X ser n-butila, n-octila ou n-dodecila.

5. Complexo metálico, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de ser selecionado do grupo consistindo de [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, ou uma mistura dos mesmos.

6. Complexo metálico, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1-3, caracterizado pelo fato de conter menos que 100 ppm de subprodutos sais de magnésio.

7. Processo para a preparação de um complexo de háfnio de um ligante heterocíclico orgânico, conforme definido pela reivindicação 1, por combinação de $HfCl_4$ com um derivado de lítio de um composto heterocíclico correspondente à

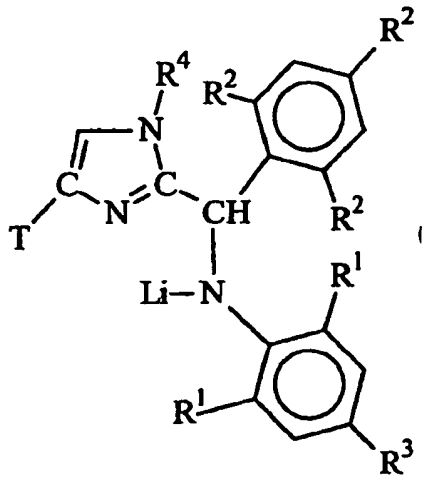
fórmula:



(I')

na qual, Y, T, R^1 e R^2 estão definidos anteriormente na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de reagir o composto resultante com pelo menos 3 equivalentes de um derivado de brometo de magnésio ou de cloreto de magnésio de um grupo hidrocarbila, triidrocarbil silila ou triidrocarbil silil hidrocarbila de 4 a 20 átomos de carbono para formar o derivado tri-substituído, submeter o derivado metálico tri-substituído a orto metalização formando assim uma ligação interna entre o metal e um átomo de carbono do grupo T e perda concomitante de um grupo X ligante, e recuperar o produto de reação orto metalizado resultante.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o derivado de lítio de um composto heterocíclico corresponder à fórmula:



(II')

na qual T, R^1, R^2 e R^3 estão definidos na reivindicação 2.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o complexo de háfnio resultante ser [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(2-etil benzofuran-3-il-κ-C^4)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,4,6-tri(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2]di(n-butil)háfnio, [N-(2,6-bis(1-metil etil)fenil]-α-[2,6-di(1-metil etil)fenil]-5-(carbazol-1-il-κ-C^2)-2-(N'-metil) imidazol-2-il)metanaminato(2-)-κN^1,κN^2] dimetil háfnio, ou uma mistura dos mesmos.

10. Processo de polimerização por adição, no qual um ou

mais monômeros olefínicos contatam com uma composição catalisadora em condições de polimerização, caracterizado pelo fato de a composição catalisadora compreender um complexo metálico conforme definido por qualquer uma das reivindicações 1-4 e um co-catalisador.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de ser um processo de polimerização em fase gasosa.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de propileno e etileno copolimerizarem, ou propileno, etileno, e um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etilideno norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-buteno copolimerizarem numa temperatura de 30 a 120°C, numa pressão de 700 kPa a 3500 kPa.

13. Processo de polimerização por adição, no qual um ou mais monômeros olefínicos contatam com uma composição catalisadora em condições de polimerização, caracterizado pelo fato de a composição catalisadora compreender um complexo metálico conforme definido pela reivindicação 5 e um co-catalisador.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de ser um processo de polimerização em fase gasosa.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de propileno e etileno copolimerizarem, ou propileno, etileno, e um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etilideno norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-buteno copolimerizarem numa temperatura de 30 a 120°C, numa pressão de 700 kPa a 3500 kPa.

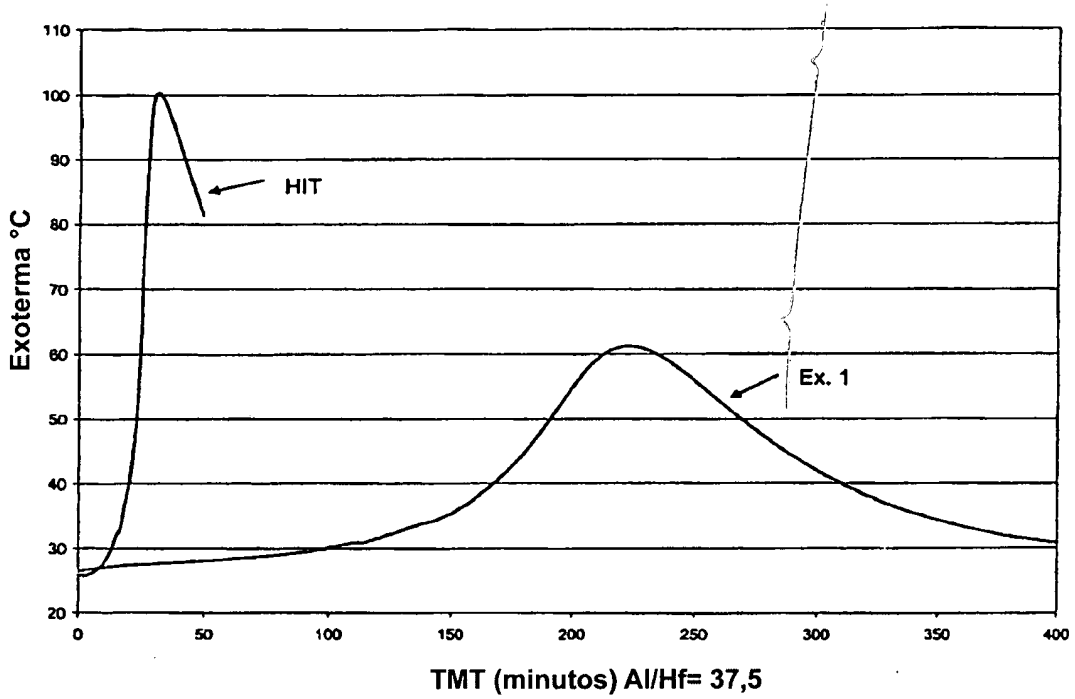

110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
Exoterma °C
HIT
Ex. 1
0
50
100
150
200
250
300
350
400
TMT (minutos) Al/Hf= 37,5

FIG.1

RESUMO

"COMPLEXO METÁLICO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE HÁFNIO DE UM LIGANTE HETEROCÍCLICO ORGÂNICO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO".

Divulgam-se complexos de háfnio de ligantes orgânicos heterocíclicos contendo ortometalização interna e seu uso como componentes de catalisadores de polimerização de olefinas, especialmente para polimerizações de olefinas em fase gasosa.