



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

(11) PI 0819539-0 B1



(22) Data do Depósito: 12/12/2008

(45) Data de Concessão: 10/09/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR

(51) Int.Cl.: C08F 4/651; C08F 4/646; C08F 10/06; C08F 4/654.

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2007 US 61/015,978.

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

(72) Inventor(es): LINFENG CHEN; RICHARD E. CAMPBELL JR..

(86) Pedido PCT: PCT US2008086551 de 12/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/085649 de 09/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/06/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR É provida uma composição de catalisador para a polimerização de propileno. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta tendo um ou mais compostos de metais de transição e um doador de elétrons interno, um ou mais cocatalisadores contendo alumínio, e um doador de elétrons externo. O doador de elétrons interno é um composto bidentado excluindo ftalatos. Compostos bidentados adequados incluem diéteres, succinatos, dialcoxibenzenos, e diol ésteres. O doador de elétrons externo é uma mistura de um agente limitador de atividade e um agente determinante de seletividade, e é autoextinguível.

“COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR”

Campo da invenção

[001] A presente divulgação refere-se a composições de catalisadores de Ziegler-Natta estereosseletivos para uso em reações de polimerização e polimerização de propileno em particular.

Antecedentes da invenção

[002] É conhecido que a adição de uma composição de silano a um sistema catalisador de Ziegler-Natta tendo um doador de elétrons de ftalato interno melhora a seletividade do catalisador. Misturando a composição de silano com um agente limitador de atividade (ALA), tal como um éster de ácido carboxílico aromático, adicionalmente provê um sistema catalisador de Ziegler-Natta com propriedade de auto-extinção. Pesquisas atuais indicam uma preocupação crescente com os riscos à saúde com ftalatos. Seria desejável desenvolver outros sistemas catalisadores de Ziegler-Natta com controle de seletividade que fossem auto-extinguíveis e que não requeressem um doador de elétrons interno baseado em ftalato.

Sumário da invenção

[003] A presente divulgação é direcionada a composições de catalisador com alta atividade de catalisador e alta estereosseletividade e também sendo auto-extinguíveis. As presentes composições de catalisador não requerem um doador de elétrons de ftalato interno.

[004] Em uma concretização, é provida uma composição de catalisador. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta contendo um ou mais compostos de metais de transição e um doador de elétrons interno. O doador de elétrons interno é um composto bidentado. A composição de catalisador também inclui um cocatalisador contendo alumínio. A composição de catalisador adicionalmente inclui um doador de elétrons externo. O doador de elétrons externo é uma mistura de um agente determinante de seletividade e um agente limitador de atividade.

[005] O composto bidentado contém pelo menos dois grupos funcionais contendo oxigênio, os grupos funcionais contendo oxigênio separados por pelo menos uma cadeia de hidrocarboneto C₂-C₁₀ saturada que opcionalmente poderá conter heteroátomo(s). O composto bidentado exclui ftalatos. O composto bidentado poderá ser um diéter, um succinato, um glutarato, um dialcoxibenzeno, um bis(alcoxifenila), um diol éster, um alcóxialquil éster, e qualquer combinação destes.

[006] Em uma concretização, é provida uma composição de catalisador. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta. A composição de procatalisador inclui um ou mais compostos de metal

de transição e um doador de elétrons interno, que é um diéter. A composição de procatalisador também inclui um ou mais cocatalisadores contendo alumínio. A composição de catalisador adicionalmente inclui um agente determinante de seletividade e uma agente limitador de atividade.

[007] Em uma concretização, o diéter poderá ser 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxi-propano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, ou 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. O agente determinante de seletividade poderá ser uma composição de alcoxissilano ou um diéter. A composição de alcoxissilano poderá ser n-propiltrimetoxissilano, diciclopentildimetoxissilano, metilciclohexildimetoxissilano, ou uma mistura de alcoxissilanos contendo n-propiltrimetoxissilano, diciclopentildimetoxissilano, e/ou diciclohexildimetoxissilano. O agente determinante de seletividade também poderá ser um diéter que poderá ser igual ou diferente de um doador de elétrons interno previamente divulgado, tal como 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano. O agente limitador de atividade poderá ser um éster de ácido mono- ou poli-carboxílico aromático tal como *p*-etoxibenzoato de etila, um poli(alqueno glicol), um poli(alqueno glicol)éster, ou um éster de ácido graxo.

[008] Em uma concretização, é provida uma outra composição de catalisador. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta. A composição de procatalisador inclui um ou mais compostos de metais de transição e um doador de elétrons externo que é um dialcoxibenzeno. A composição de procatalisador inclui ainda um ou mais cocatalisadores contendo alumínio. A composição de catalisador também inclui um doador de elétrons externo. O doador de elétrons externo é uma mistura de uma agente determinante de seletividade e uma agente limitador de atividade.

[009] Em uma concretização, o dialcoxibenzeno é 1-etoxi-2-n-pentoxibenzeno. O agente determinante de seletividade poderá ser uma composição de alcoxissilano ou uma composição de amina. O agente limitador de atividade poderá ser um éster de ácido carboxílico aromático ou um diéter. O diéter também poderá atuar como um agente determinante de seletividade adicional.

[010] Em uma concretização, é provida uma outra concretização de catalisador. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta. A composição de procatalisador inclui um ou mais compostos de metais de transição e um doador de elétrons interno que é um diol éster. O procatalisador também inclui um ou mais cocatalisadores contendo alumínio. A composição de catalisador adicionalmente inclui um doador de elétrons externo. O doador de elétrons externo é uma mistura de um agente determinante de seletividade e um agente limitador de atividade.

[011] Em uma concretização, o diol éster é di(p-n-butil)benzoato de 2,4-pentanodiol. O agente determinante de seletividade poderá ser uma composição de alcoxisilano e o agente limitador de atividade poderá ser um éster de ácido carboxílico aromático. Por exemplo, o agente determinante de seletividade poderá ser metilciclohexildimetoxissilano e o agente limitador de atividade poderá ser *p*-etoxibenzoato de etila.

[012] A presença do doador de elétrons externo nas presentes composições de catalisador divulgadas aqui torna as presentes composições de catalisador auto-extinguíveis. Qualquer uma das composições divulgadas aqui poderá incluir uma razão molar de alumínio para doador de elétrons externo total de 0,5:1 a 4:1. Para agentes limitadores de atividade poliméricos ou oligoméricos, a composição de catalisador poderá incluir uma razão molar de alumínio para doador de elétrons externo de 1,0:1 a 50:1.

[013] Em uma concretização, é provido um processo de polimerização. O processo de polimerização inclui contatar, sob condições de polimerização, uma olefina com uma composição de catalisador. A composição de catalisador inclui uma composição de procatalisador de Ziegler-Natta tendo um composto de metal de transição e um doador de elétrons interno. O doador de elétrons interno é um composto bidentado excluindo ftalatos. A composição de catalisador também inclui um cocatalisador contendo alumínio, e um doador de elétrons externo. O doador de elétrons externo é uma mistura de um agente determinante de seletividade e um agente limitador de atividade. O método adicionalmente inclui formar uma composição de poliolefina.

[014] Em uma concretização, o processo de polimerização inclui contatar propileno com a composição de catalisador e formar um polímero contendo propileno tendo um teor de solúveis em xileno de cerca de 0,5% a cerca de 10%. Em uma concretização adicional, o processo de polimerização inclui contatar propileno com a composição de catalisador e formar um polímero contendo propileno tendo um teor de solúveis em xileno de cerca de 0,5% a cerca de 10%. Em uma concretização adicional, o processo de polimerização inclui contatar propileno e etileno com a composição de catalisador e formar um copolímero de propileno e etileno.

[015] Em uma concretização, o processo de polimerização inclui controlar a razão de alumínio para doador de elétrons total de cerca de 0,5:1 a cerca de 4:1 durante a reação de polimerização. Para agentes limitadores de atividade poliméricos e oligoméricos, a composição de catalisador poderá incluir uma razão molar de alumínio para doador de alumínio externo total de 1,0:1 a 50:1.

[016] Uma vantagem da presente divulgação é uma composição de

catalisador livre de ftalatos para a produção de poliolefinas.

[017] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de catalisador melhorada.

[018] Uma vantagem da presente divulgação é uma composição de catalisador que produza uma poliolefina livre de ftalatos e uma composição de polipropileno livre de ftalatos em particular.

[019] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de catalisador auto-extinguível que não contenha um doador de elétrons interno de ftalato.

[020] Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de um processo de polimerização com incrustação de reator reduzida e aglomeração de polímero reduzida.

[021] Uma vantagem da presente divulgação é a produção de um polímero contendo propileno livre de ftalato com alta isotaticidade e baixo teor de solúveis em xileno.

Descrição detalhada da invenção

[022] Qualquer faixa numérica apresentada aqui inclui todos os valores desde o valor inferior ao valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como exemplo, caso seja afirmado que uma propriedade composicional, física ou outra propriedade, tal como, por exemplo, peso molecular, índice de fusão, etc., seja de 100 a 1.000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como 100, 101, 102, etc., e sub-faixas, tais como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., estejam expressamente enumerados neste descritivo. Para faixas contendo valores que sejam menores que um, ou contendo números fracionários maiores que um (p.ex., 1,1, 1,5, etc.), uma unidade é considerada como sendo 0,0001, 0,001, ou 0,01, conforme for apropriado. Para faixas contendo números de dígitos unitários de menos que dez (p.ex., de 1 a 5), uma unidade é tipicamente considerada como sendo de 0,1. Estes são apenas exemplos do que é especificamente pretendido, e todas as possíveis combinações de valores numéricos entre o valor mais baixo e o valor mais alto apresentados, deverão ser expressamente considerados como declarados neste pedido. Em outras palavras, qualquer faixa numérica apresentada aqui inclui que valor ou sub-faixa dentro da faixa declarada. Faixas numéricas foram apresentadas, e discutidas aqui, com referência a densidade, peso percentual de componente, pesos moleculares e outras propriedades.

[023] O termo “composição”, conforme usado aqui, inclui uma mistura de materiais que compreenda a composição, bem como produtos de reação e produtos

de decomposição formados a partir dos materiais da composição.

[024] O termo “polímero” significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, de tipo igual, ou diferentes. O termo genérico polímero, portanto, abrange o termo homopolímero, geralmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de um único tipo de monômero, e o termo interpolímero conforme definido abaixo.

[025] Conforme discutido acima, o termo “interpolímero” refere-se a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos de monômeros ou comonômeros. O termo genérico interpolímero, portanto, inclui copolímeros, geralmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de dois diferentes tipos de monômeros e polímeros preparados a partir de mais que dois diferentes tipos de monômeros.

[026] O termo “mistura” ou “mistura de polímeros”, conforme usado aqui, é uma mistura de dois ou mais polímeros. Uma tal mistura poderá ou não ser miscível. Uma tal mistura poderá ou não apresentar separação de fases. Uma tal mistura poderá ou não conter uma ou mais configurações de domínio, conforme determinação por espectroscopia eletrônica de transmissão.

[027] A presente composição de catalisador contém uma composição de procatalisador de Ziegler-Natta, um cocatalisador, e um agente de controle de seletividade (SCA), cada um dos quais sendo discutido em mais detalhe abaixo. Qualquer procatalisador de Ziegler-Natta convencional poderá ser usado na presente composição de catalisador conforme é comumente conhecido na técnica. Em uma concretização, a composição de procatalisador de Ziegler-Natta contém um composto de metal de transição e um composto de metal do Grupo 2. O composto de metal de transição poderá ser um complexo sólido derivado de um composto de metal de transição, por exemplo, hidrocarbiloóxidos de titânio, zircônio, cromo, ou vanádio, hidrocarbilas, haletos, ou misturas destes.

[028] O composto de metal de transição tem a fórmula geral TrX_x onde Tr é o metal de transição, X é um grupo halogênio, hidrocarbiloí ou hidrocarbila, e x é o número de tais grupos X no composto em combinação com o composto de metal do Grupo 2. Tr poderá ser um metal do Grupo 4, 5 ou 6. Em uma concretização, Tr é um metal do Grupo 4, tal como titânio. X poderá ser cloreto ou brometo, alcóxido C_{1-4} ou fenóxido, ou misturas destes. Em uma concretização, X é cloreto.

[029] Exemplos não limitativos de compostos de metais de transição adequados que poderão ser usados para formar a composição de procatalisador de Ziegler-Natta são $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$, $Zr(OC_6H_5)_2Cl_2$, e $Ti(OC_2H_5)Cl_3$. Misturas de tais

compostos de metais de transição também poderão ser usadas. Nenhuma restrição é feita ao número de compostos de metais de transição contanto que pelo menos um composto de metal de transição esteja presente. Em uma concretização, o composto de metal de transição é um composto de titânio.

[030] Exemplos não limitativos de compostos de metal do Grupo 2 adequados incluem haletos de magnésio, dialcoximagnésios, haletos de alcoximagnésio, oxihaleto de magnésio, dialquilmagnésios, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, e carboxilatos de magnésio. Em uma concretização, o composto de metal do Grupo 2 é dicloreto de magnésio.

[031] Em uma concretização adicional, a composição de procatalisador de Ziegler-Natta é uma mistura de parcelas de titânio suportadas ou de outra maneira derivadas de compostos de magnésio. Compostos de magnésio adequados incluem cloreto de magnésio anidro, adutos de cloreto de magnésio, dialcóxidos ou arilóxidos de magnésio, ou dialcóxidos ou arilóxidos de magnésio carboxilados. Em uma concretização, o composto de magnésio é um di-alcóxido (C_{1-4}) de magnésio, tal como dietoximagnésio.

[032] Exemplos não limitativos de parcelas titânio adequadas incluem alcóxidos de titânio, arilóxidos de titânio, e/ou haletos de titânio. Compostos usados para preparar a composição de procatalisador de Ziegler-Natta incluem um ou mais dentre di-alcóxidos (C_{1-4}) de magnésio, dihaletos de magnésio, alcohaletos de magnésio, ou misturas destes e um ou mais tetra-alcóxidos (C_{1-4}) de titânio, tetrahaletos de titânio, alcoxihaleto (C_{1-4}) de titânio, ou misturas destes.

[033] Uma composição de precursor poderá ser usada para preparar a composição de procatalisador de Ziegler-Natta conforme é comumente conhecido na técnica. A composição de precursor poderá ser preparada pela cloração dos compostos de magnésio, compostos de titânio ou misturas destes, e poderá envolver o uso de um ou mais compostos, referidos como “agentes de clipagem” (“clipping agents”), a ajuda em formar ou solubilizar composições específicas via uma metatase de sólido/sólido. Exemplos não limitativos de agentes de clipagem adequados incluem boratos de triálquila, especialmente n-borato de trietila, compostos fenólicos, especialmente cresol, e silanos.

[034] Em uma concretização, a composição de precursor é um composto misto de magnésio/titânio da fórmula $MgTi(OR_e)_fX_g$, onde R_e é um hidrocarboneto alifático ou aromático tendo 1 a 14 átomos de carbono ou COR' , onde R' é um radical hidrocarboneto alifático ou aromático tendo 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR_e é igual ou diferente; X é independentemente cloro, bromo ou iodo; d é 0,5 a 56, ou 2 a 4; ou 3; f é 2 a 116 ou 5 a 15, e g é 0,5 a 116, ou 1 a 3. O precursor é preparado

por precipitação controlada pela remoção de um álcool da mistura reagente usada na sua preparação. Em uma concretização, o meio reagente compreende uma mistura de um líquido aromático, especialmente um composto aromático clorado, mais especialmente clorobenzeno, com um alanol, especialmente etanol e um agente clorante inorgânico. Agentes clorantes inorgânicos adequados incluem derivados de cloro de silício, alumínio, e titânio, tais como tetracloreto de titânio, e tricloreto de titânio, e em particular tetracloreto de titânio. A remoção do alanol da solução usada na cloração resulta na precipitação do precursor sólido tendo morfologia e área superficial desejáveis. Ademais, o precursor resultante é particularmente uniforme em tamanho de partícula e resistente ao esmigalhamento bem como à degradação do procatalisador resultante.

[035] O precursor é em seguida convertido em um procatalisador sólido por reação adicional (halogenação) com um composto de haleto orgânico, preferivelmente um composto de haleto de titânio, e incorporação de um doador de elétrons interno. Caso não estando já incorporado ao precursor em quantidade suficiente, o doador de elétrons poderá ser adicionado separadamente antes, durante ou depois da halogenação. Este procedimento poderá ser repetido uma ou mais vezes, opcionalmente na presença de aditivos ou adjuvantes adicionais, e o produto sólido final lavado com um solvente alifático. Qualquer método para fazer, recuperar e armazenar o procatalisador sólido é adequado para uso na presente divulgação.

[036] Um método adequado para halogenação do precursor é reagir o precursor a uma temperatura elevada com um haleto de titânio tetravalente, opcionalmente na presença de um diluente de hidrocarboneto ou halohidrocarboneto. O haleto de titânio tetravalente preferido é tetracloreto de titânio. O solvente de hidrocarboneto ou halohidrocarboneto opcional empregado na produção de procatalisador de polimerização de olefina preferivelmente contém até 12 átomos de carbono inclusive, ou até 9 átomos de carbono inclusive. Hidrocarbonetos exemplificativos incluem pentano, octano, benzeno, tolueno, xileno, outros alquilbenzenos, e decahidronaftaleno. Halohidrocarbonetos alifáticos exemplificativos incluem cloreto de metileno, brometo de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tricloroetano, triclorociclohexano, diclorofluormetano, e tetraclorooctano. Hidrocarbonetos aromáticos exemplificativos incluem clorobenzeno, bromobenzeno, diclorobenzenos, e clorotoluenos. O hidrocarboneto alifático poderá ser um composto contendo pelo menos dois substituintes cloreto tal como tetracloreto de carbono ou 1,1,2-tricloroetano. O halohidrocarboneto aromático poderá ser clorobenzeno ou o-clorotolueno.

[037] A halogenação poderá ser repetida uma ou mais vezes, opcionalmente

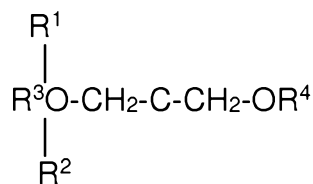
acompanhada de lavagem com um líquido inerte tal como um hidrocarboneto alifático ou aromático ou halohidrocarboneto entre halogenações e seguindo a halogenação. Ademais, opcionalmente, uma ou mais extrações envolvendo contatar com um diluente líquido inerte, especialmente um hidrocarboneto alifático ou aromático, especialmente a uma temperatura elevada maior que 100°C, ou maior que 110°C, poderá ser empregada para remover espécies lábeis, especialmente TiCl_4 .

[038] Em uma concretização, a composição de procatalisador de Ziegler-Natta inclui um componente de catalisador sólido obtido (i) suspendendo um dialcóxi magnésio em um hidrocarboneto aromático que seja líquido em temperaturas normais, (ii) contatando o dialcóxi magnésio com um haleto de titânio e adicionalmente (iii) contatando a composição resultante uma segunda vez com o haleto de titânio, e contatando o dialcóxi magnésio com um dos seguintes doadores internos (discutidos abaixo) em algum ponto durante o tratamento com o haleto de titânio em (ii).

[039] A composição de procatalisador de Ziegler-Natta inclui um doador de elétrons interno. O doador de elétrons interno provê controle de taticidade e dimensionamento dos cristalitos do catalisador. Em uma concretização, o doador de elétrons interno é um composto bidentado. Conforme usado aqui, "um composto bidentado" é uma molécula ou composto que contenha pelo menos dois grupos funcionais contendo oxigênio (os grupos funcionais contendo oxigênio sendo iguais ou diferentes), os grupos funcionais contendo oxigênio separados por pelo menos uma cadeia de hidrocarboneto $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ saturada, o composto bidentado excluindo ftalatos. Exemplos não limitativos de grupos funcionais contendo oxigênio adequados para o composto bidentado incluem oxigênio, carboxilato, carbonila, cetona, éter, amida, sulfóxido, sulfona, sulfonato, fosfito, fosfinato, fosfato, fosfonato, e óxido de fosfina. Um ou mais átomos de carbono na cadeia $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ poderão ser substituídos com heteroátomos do Grupo 14, 15, e 16. Um ou mais átomos de H a cadeia $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ poderá(ão) ser substituído(s) com alquila, cicloalquila, arila, alcarila, aralquila, halogênio, ou grupos funcionais contendo um heteroátomo do Grupo 14, 15, ou 16.

[040] Exemplos não limitativos de composições bidentadas adequadas como doadores de elétrons internos incluem diéteres, succinatos, glutaratos, dialcoxibenzenos, bis(alcoxifenila)s, diol ésteres, alcoxialquil ésteres, e quaisquer combinações destes.

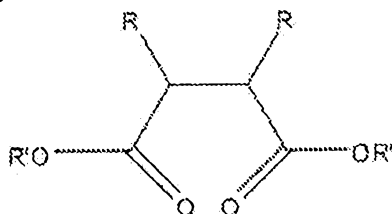
[041] Em uma concretização, o doador de elétrons interno é um 1.3-diéter. O diéter poderá ser um composto de dialquil di-éter representado pela fórmula:



onde R^1 a R^4 são, independentemente um do outro, um grupo alquila, arila ou aralquila tendo até 20 átomos de carbono, que poderá opcionalmente conter um heteroátomo do grupo 14, 15, 16, ou 17, contanto que R^1 e R^2 possam ser um átomo de hidrogênio. R^1 e R^2 também poderão ser ligados de maneira a formarem uma estrutura cíclica, tal como um ciclopentadieno ou fluoreno. O dialquiléter poderá ser linear ou ramificado, e poderá incluir um ou mais dos seguintes grupos: radicais alquila, cicloalifático, arila, alcarila ou aralquila com 1-18 átomos de carbono, e hidrogênio. Exemplos não limitativos de compostos de dialquil diéter adequados incluem dimetil diéter, dietil diéter, dibutil diéter, metil etil diéter, metil butil diéter, metil ciclohexil diéter, 2,2-dimetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dimetil-1,3-dietoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxi-propano, 2-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dietoxipropano, 2-cumil-1,3-dietoxipropano, 2-(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difeniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(fluorfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-t-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-(diciclohexil)-1,3-dimetoxi-propano, 2,2-(di-n-propil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-n-propil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-(di-n-propil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-benzil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxi-propano, 2,2-bis(ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-benzil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-di-n-butoxipropano, 2-isobutil-2-isopro-pil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxi-propano, 2,2-di-t-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-neopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-neopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxi-propano, 2-fenil-2-benzil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-neopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-(3,7-dimetil-octil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopentil-1,3-

dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-heptil-2-n-pentil-1,3-dimetoxipropano, e 9,9-bis(metoxifenil)fluoreno. Em uma concretização, o doador de elétrons interno é 2,2-di-iso-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, ou 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

[042] Em uma concretização, o doador de elétrons interno é uma composição de succinato tendo a seguinte fórmula:

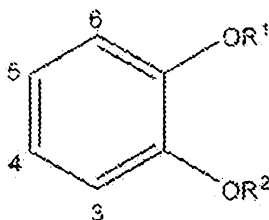


[043] onde R e R¹ poderão ser iguais ou diferentes, R e/ou R¹ incluindo um ou mais dos seguintes grupos: um grupo alquila, alquenila linear ou ramificado, cicloalquila, arila, arilalquila, ou alquilarila, opcionalmente contendo heteroátomos. Uma ou mais estruturas de anel poderão ser formadas via um ou ambos os átomos de carbono nas posições 2 e 3. Exemplos não limitativos de succinatos adequados incluem 2,3-bis(trimetilsilil) succinato de dietila, 2-sec-butil-3-metilsuccinato de dietila, 2-(3,3,3-trifluorpropil-3-metilsuccinato de dietila, 2,3-bis(2-etilbutil) succinato de dietila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dietila, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dietila, 2,3-dibenzil-2-metilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietila, 2,3-di-t-butilsuccinato de dietila, 2,3-diisobutilsuccinato de dietila, 2,3-dineopentilsuccinato de dietila, 2,3-diisopentilsuccinato de dietila, 2,3-(1-trifluormetiletil)succinato de dietila, 2-(9-fluorenil) succinato de dietila, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dietila, 2-t-butil-3-isopropilsuccinato de dietila, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dietila, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dietila, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de dietila, 2,2,3,3-tetra-n-propilsuccinato de dietila, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-bis(trimetilsilil) succinato de diisobutila, 2-sec-butil-3-metilsuccinato de diisobutila, 2-(3,3,3-trifluorpropil) metilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de diisobutila, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopropil-succinato de diisobutila, 2,3-bis(ciclohexilmetil) succinato de diisobutila, 2,3-di-t-butilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisobutilsuccinato de diisobutila, 2,3-dineopentilsuccinato de diisobutila, 2,3-diisopentilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(3,3,3-trifluorpropil)succinato de diisobutila, 2,3-di-n-propilsuccinato de diisobutila, 2-(9-fluorenil)succinato de diisobutila, 2-

isopropil-3-isobutylsuccinato de diisobutila, 2-t-butil-3-isopropil-succinato de diisobutila, 2-isopropil-3-ciclohexil-succinato de diisobutila, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutila, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de diisobutila, 2-ciclohexil-3-ciclopentylsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetramethylsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetraethylsuccinato de diisobutila, 2,2,3,3-tetra-n-propylsuccinato de diisobutila, 2,3-dietil-2,3-diisopropylsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(trimetil-dialil)succinato de dineopentila, 2,2-di-sec-butil-3-methylsuccinato de dineopentila, 2-(3,3,3-trifluorpropil)-3-methylsuccinato de dineopentila, 2,3-bis(2-etilbutil) succinato de dineopentila, 2,3-dietil-2-isopropylsuccinato de dineopentila, 2,3-dietil-2-methylsuccinato de dineopentila, 2,3-diciclohexil-2-methylsuccinato de dineopentila, 2,3-dibenzylsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopropylsuccinato de dineopentila, 2,3-bis-(ciclohexilmetil)succinato de dineopentila, 2,3-di-t-butylsuccinato de dineopentila, 2,3-diisobutylsuccinato de dineopentila, 2,3-dineopentylsuccinato de dineopentila, 2,3-diisopentylsuccinato de dineopentila, 2,3-bis(3,3,3-trifluorpropil)succinato de dineopentila, 2,3-n-propylsuccinato de dineopentila, 2-(9-fluorenil)succinato de dineopentila, 2-isopropil-3-isobutylsuccinato de dineopentila, 2-t-butil-3-isopropylsuccinato de dineopentila, 2-isopropil-3-ciclohexylsuccinato de dineopentila, 2-isopentil-3-ciclohexylsuccinato de dineopentila, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de dineopentila, 2-ciclohexil-3-ciclopentylsuccinato de dineopentila, 2,2,3,3-tetramethylsuccinato de dineopentila, 2,2,3,3-tetraethylsuccinato de dineopentila, 2,2,3,3-tetra-n-propylsuccinato de dineopentila, 2,3-dietil-2,3-diisopropylsuccinato de dineopentila, 1,2-ciclohexano-dicarboxilato de dietila, 2,3-dicarboxilato de dietil norborneno, incluindo o(s) isômero(s) específico(s) e/ou uma mistura dos isômeros para cada succinato mencionado acima. Em uma concretização, o doador de elétrons interno é 2,3-diisopropylsuccinato de dietila.

[044] Em uma concretização, o doador de elétrons interno é um dialcoxibenzeno. O dialcoxibenzeno poderá ser um 1,2-dialcoxibenzeno conforme representado pela seguinte fórmula:

onde R^1 e R^2 são alquilas de C_1 - C_{10} ou C_2 - C_6 que poderão ser lineares,



ramificados ou cíclicos e os numerais 3-6 referem-se a posições no anel de benzeno que opcionalmente poderá ser substituído.

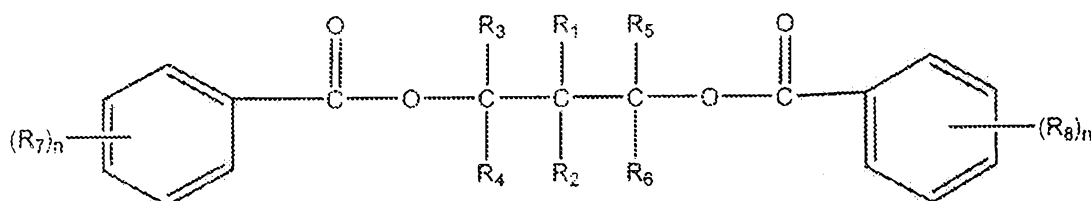
[045] R^1 e R^2 poderão ser iguais ou diferentes entre si. Quando a ramificação

de R^1 e R_2 for nos carbonos ligados ao átomo de oxigênio, o doador não se ligará bem ao catalisador, conseqüentemente qualquer volume estérico criado por ramificações estará localizado em pelo menos um carbono de afastamento do átomo de oxigênio (p.ex., isopentóxi). Exemplos não limitativos de grupos alcóxi adequados incluem propóxi, n-butóxi, n-pentóxi, isopentóxi, n-hexóxi, n-octóxi, 3-ciclohexilpropóxi, e 4-ciclopentil butóxi. Em uma concretização, pelo menos um grupo alcóxi é etóxi.

[046] Substituintes poderão estar presentes nas posições 3-6 no anel de benzeno, p.ex., um hidrocarboneto de menos que dez átomos de carbono (incluindo um alquila [p.ex., metila ou t-butila], um arila [p.ex., naftila], um cicloalifático [p.ex., ciclopentila] ou um alcarila, um hidrocarboxila com menos que dez átomos de carbono (p.ex., alcóxi, arilóxi ou alcarilóxi), um grupo silila (p.ex., silila ou trimetil silila) ou um halogênio (p.ex. Cl ou F). Em uma concretização, há apenas um ou nenhum substituto no anel de benzeno. Em uma concretização adicional, um único substituinte estará presente na posição 4.

[047] Exemplos não limitativos de 1,2-dialcoxibenzenos adequados incluem 1-etoxi-2-metoxi-3-metilbenzeno; 1,2-dietoxibenzeno; 1,2-dietoxi-3-fluorbenzeno; 1,2-dietoxi-2-metoxi-3-metilbenzeno; 1,2-dietoxibenzeno; 1,2-dietoxi-3-fluorbenzeno; 1,2-dietoxi-3-metilbenzeno; 1,2-dietoxi-4-t-butilbenzeno; 1,2-dietoxi-3-trimetilsilil-benzeno; 1-etoxi-2-n-propoxibenzeno; 1,2-di-n-propoxibenzeno; 1-etoxi-2-n-pentoxibenzeno; 1,2-diisopentoxibenzeno; 1,2-dietoxinaftaleno; 2,3-dietoxi-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno; 1,2-di-n-butoxibenzeno; 1-isopentoxi-2-etoxi-3-fluor-5-t-butilbenzeno; e 1-etoxi-2-n-hexoxibenzeno. Em uma concretização, o dialcoxibenzeno é 1-etoxi-2-n-pentoxibenzeno.

[048] Em uma concretização, o doador de elétrons interno é um diol éster conforme representado pela seguinte fórmula:



onde n é um número inteiro de 1 a 5. R_1 e R_2 poderão ser iguais ou diferentes, e cada qual poderá ser selecionado dentre hidrogênio, um grupo metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, alila, fenila, ou halofenila. R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , e R_7 poderão ser iguais ou diferentes, e cada qual poderá ser selecionado dentre hidrogênio, halogênio, hidrocarbila substituído ou não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono. Os grupos R_1 - R_6 poderão opcionalmente conter um ou mais heteroátomos substituindo carbono, hidrogênio, ou ambos, o hetero-átomo sendo

selecionado dentre nitrogênio, oxigênio, enxofre, silício, fósforo e um halogênio. Os grupos R₁-R₆ poderão estar ligados de maneira a formarem uma estrutura cíclica. R₇ e R₈ poderão ser iguais ou diferentes, mas poderão estar ligados a quaisquer átomos de carbono das posições 2, 3, 4, 5, e 6 do anel fenílico.

[049] Conforme usado aqui, o termo “hidrocarbila” é um radical alifático linear ou ramificado, tal como alquila, alquenila, e alquinila; radical acíclico, tal como cicloalquila; radical aromático, tal como um radical aromático monocíclico ou policíclico, bem como uma combinação destes, tais como alcarila e aralquila.

[050] Em uma concretização, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, e R₆ não serão todos hidrogênio simultaneamente. Pelo menos um grupo de R₃, R₄, R₅, e R₆ poderá ser metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, ter-butila, fenila, ou halofenila.

[051] Exemplos não limitativos de diol ésteres adequados incluem dibenzoato de 1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-propil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-butil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de (R)-1-fenil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de (S)-1-fenil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 1,4-difenil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-di(ter-butil)-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-butil-2-etil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,2-dietil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-dimetoximetil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propileno glicol, di(p-benzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propileno glicol, di(m-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propileno glicol, di(p-metoxibenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propileno glicol, di(p-metilbenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propileno glicol, di(m-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propileno glicol, di(4-butilbenzoato) de 1,3-diisopropil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-etil-2-metil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-amino-2-fenil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-butil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de (2S,4S)-(+)-2,4-pentanodiol, dibenzoato de (2R,4R)-(+)-2,4-pentanodiol, di(p-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol, di(p-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol, di(p-metilbenzoato) de 2,4-pentanodiol, di(p-ter-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol, di(p-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol, di(p-ter-butilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-alil-1,3-

pentanodiol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-n-propil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2—n-butil-1,3-pentanodiol, di(p-clorobenzoato) de 1,3-pentanodiol, di(p-bromobenzoato) de 1,3-pentanodiol, di(p-metilbenzoato) de 1,3-pentanodiol, di(p—ter-butilbenzo-ato) de 1,3-pentanodiol, di(p-butilbenzoato) de 1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodi-ol, e dibenzoato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol. Em uma concretização, o diol éster é di(p-n-butil)benzoato de 2,4-pentanodiol.

[052] A composição de procatalisador de Ziegler-Natta também poderá incluir um material de suporte inerte. O material de suporte poderá ser um sólido inerte que não altere adversamente o desempenho catalítico do composto de metal de transição. Exemplos não limitativos incluem óxidos metálicos, tais como alumina, e óxidos de metalóides, tais como sílica.

[053] O cocatalisador para uso com a composição de procatalisador de Ziegler-Natta acima é uma composição contendo alumínio. Exemplos não limitativos de composições contendo alumínio adequadas incluem compostos de orgaanoalumínio, tais como compostos de trialquilalumínio, hidreto de dialquilalumínio, dihidreto de alquilalumínio, haleto de dialquilalumínio, alcóxido de dialquilalumínio, e dialcóxido de alquilalumínio contendo de 1 a 10, ou 1 a 6 átomos de carbono em cada grupo alquila ou alcóxido. Em uma concretização, o cocatalisador é um composto de trialquilalumínio C₁-C₄, tal como trialilalumínio (TEAL). A razão molar de alumínio para titânio é de 10:1 a 100:1, ou de 25:1 a 70:1, ou de 30:1 a 60:1, ou de 35:1 a 50:1 (ou qualquer valor ou sub-faixa intermediário(a)). Em uma concretização, a razão molar de alumínio para titânio é de 45:1.

[054] A composição de catalisador também inclui um doador de elétrons externo. Conforme usado aqui, um “doador de elétrons externo” é um composto adicionado independentemente da formação do procatalisador e contém pelo menos um grupo funcional que seja capaz de doar um par de elétrons a um átomo metálico. O doador de elétrons externo é uma mistura de (i) um ou mais agentes determinantes de seletividade (SDA) e (ii) um ou mais agentes limitadores de atividade (ALA). Conforme usado aqui, um “agente determinante de seletividade” é uma composição que aumente a estereosseletividade do catalisador (i.é, reduza o material solúvel em xileno no polímero em formação). Conforme usado aqui, um “agente limitador de atividade” é uma composição que reduza a atividade do catalisador à medida que a temperatura da reação de polimerização aumente acima da temperatura limiar (i.é, temperaturas acima de 85°C ou 100°C). O agente determinante de seletividade e/ou o agente limitador de atividade poderá prover a composição de catalisador com melhora de estereosseletividade bem como uma propriedade de auto-extinção.

[055] O agente determinante de seletividade poderá ser uma composição de alcoxissilano, uma composição de amina, ou uma composição de diéter. A composição de alcoxissilano tem a fórmula geral $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}(\text{I})$ onde R independentemente em cada ocorrência é um grupo hidrocarbila ou amino opcionalmente substituído com um ou mais substituintes contendo um ou mais heteroátomos do Grupo 14, 15, 16, ou 17. R contém até 20 átomos não contendo hidrogênio e halogênio, R é um grupo alquila C_{1-20} , e m é 0, 1, 2 ou 3. Em uma concretização, R é um grupo arila ou aralquila C_{6-12} , alquila C_{1-20} , cicloalquila C_{3-12} , alquila C_{3-12} ramificado, amino cíclico C_{3-12} , e m é 1 ou 2. Exemplos não limitativos de composições de silano incluem diciclopentildimetoxissilano, di-ter-butildimetoxissilano, metilciclohexildimetoxissilano, etilciclohexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, diisopropildimetoxissilano, di-n-propildimetoxissilano, diisobutildimetoxissilano, isobutylisopropildimetoxissilano, di-n-butildimetoxissilano, ciclopentiltrimetoxissilano, isopropiltrimetoxissilano, n-propiltrimetoxissilano, n-propiltriethoxissilano, etiltriethoxissilano, n-tetrametoxissilano, tetraethoxissilano, dietilaminotri-ethoxissilano, ciclopentilpirrolidinodimetoxissilano, bis-(pirrolidino)dimetoxissilano, bis(perhidroquinolino)dime-toxissilano, e dimetildimetoxissilano. Em uma concretização, a composição de silano poderá ser diciclo-pentildimetoxissilano, metilciclohexildimetoxissilano, n-propiltrimetoxissilano, ou uma combinação destes. Em uma concretização adicional, a composição de alcoxissilano inclui duas ou mais das composições de silano acima.

[056] Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é uma composição de amina. Exemplos não limitativos de composições de amina adequadas incluem piperidinas substituídas em 2,6-, tais como 2,6-dimetilpiperidina e 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, e piperidinas substituídas em 2,5-. Em uma concretização adicional, o composto de piperidina é 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

[057] Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é um diéter. O diéter poderá ser qualquer diéter conforme anteriormente divulgado aqui. Em uma concretização, o diéter é 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipro-pano, ou 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano. Portanto, o doador de elétrons interno poderá ser um primeiro diéter e o agente determinante de seletividade poderá ser um segundo diéter. Em, uma concretização adicional, o doador de elétrons interno e o agente determinante de seletividade poderão ser a mesma composição, i.é, o mesmo diéter. O diéter SDA também poderá ser um agente limitador de atividade adicional.

[058] Em uma outra concretização, o agente determinante de seletividade poderá incluir pelo menos um alcoxissilano conforme divulgado aqui e um membro

selecionado dentre uma amina e/ou um diéter conforme divulgado aqui. Em uma concretização adicional, o agente determinante de seletividade é uma mistura de dicitlopentildimetoxis-silano e um diéter.

[059] A composição de catalisador também inclui um agente limitador de atividade. O agente limitador de seletividade poderá ser um éster de ácido carboxílico, ou um diéter, um poli(alquilenoglicol), um poli(alquilenoglicol)éster, ou um composto polimérico ou oligomérico que contenha mais que um grupo éter. O éster de ácido carboxílico poderá ser um éster de ácido mono- ou poli-carboxílico aromático ou um éster de ácido alifático. Exemplos não limitativos de ácidos carboxílicos aromáticos adequados incluem alquil ou cicloalquil ésteres C_{1-10} de ácidos monocarboxílicos aromáticos. Derivados substituídos adequados deste incluem compostos substituídos tanto no(s) anel(éis) aromático(s) ou no grupo éster com um ou mais substituintes contendo um ou mais heteroátomos do Grupo 14, 15, 16 ou 17, especialmente oxigênio. Exemplos de tais substituintes incluem grupos (poli)alquiléter, cicloalquiléter, ariléter, aralquiléter, alquiltioéter, ariltioéter, dialquilamina, diarilamina, diaralquilamina, e trialquilsilano. O éster de ácido carboxílico aromático poderá ser um hidrocarbíl éster C_{1-20} de ácido benzóico sendo que o grupo hidrocarbila é não substituído ou substituído com um ou mais substituinte contendo heteroátomos do Grupo 14, 15, 16 ou 17 e (poli)hidrocarbíl éter derivados C_{1-20} destes, ou benzoatos de alquila C_{1-4} e derivados alquilados de anéis C_{1-4} destes, ou benzoato de metila, benzoato de etila, benzoato de n-propila, p-metoxibenzoato de metila, p-etoxibenzoato de etila, p-metoxibenzoato de metila, e p-etoxibenzoato de etila.

[060] Em uma concretização, o agente limitador de atividade é um éster de ácido alifático. O éster de ácido alifático poderá ser um éster de ácido graxo, poderá ser um éster de ácido alifático C_4-C_{30} , poderá ser um mono- ou poli- (dois ou mais) éster, poderá ser de cadeia linear ou ramificada, poderá ser saturado ou insaturado, e qualquer combinação destes. O éster de ácido alifático C_4-C_{30} também poderá ser substituído com um ou mais substituintes contendo heteroátomo do Grupo 14, 15, 16, ou 17. Exemplos não limitativos de ésteres de ácidos alifáticos C_4-C_{30} adequados incluem alquil C_{1-20} ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos C_{8-20} , alil C_{1-4} mono- ou diésteres de ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos C_{4-20} alifáticos, alquil C_{1-4} ésteres de ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos C_{8-20} alifáticos, e alquil C_{4-20} mono- ou poli-carboxilato derivados de (poli)glicóis C_{2-100} ou (poli)glicol éteres C_{2-100} . Em uma concretização adicional, o éster alifático C_4-C_{30} poderá ser miristato de isopropila, sebacato de di-n-butila, mono- ou di-acetatos de (poli)alquilenoglicol, mono- ou di-miristatos de (poli)alquilenoglicol, mono- ou di-lauratos de (poli)alquilenoglicol, mono- ou di-oleatos de (poli)alquilenoglicol, mono- ou di-estearatos de

(poli)alquilenoglicol), tri(acetato) de glicerila, triéster de glicerila de ácidos carboxílicos alifáticos C₂₋₄₀.

[061] Em uma concretização, o éster de ácido alifático é um éster de ácido graxo. Em uma concretização, o éster de ácido graxo é uma mistura de poli(etileno glicol) ésteres. Em uma outra concretização, o éster de ácido graxo é uma mistura de poli(etileno glicol) ésteres comercialmente disponível como S-191 da Chem Service, Inc., West Chester, PA.

[062] Em uma concretização, o agente limitador de atividade é um diéter. Qualquer diéter anteriormente discutido aqui poderá ser usado como o agente limitador de atividade. Em uma concretização, o agente limitador de atividade é 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, ou uma mistura destes. O diéter também poderá atuar como um agente determinante de seletividade adicional.

[063] A composição de catalisador poderá incluir quaisquer dos doadores de elétrons (compostos bidentados) acima em combinação com qualquer um dos doadores de elétrons externos divulgados aqui. Em uma concretização, a presente divulgação provê uma composição de catalisador tendo uma ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta com um ou mais compostos de metais de transição. A composição de catalisador também inclui um doador de elétrons interno que é um diéter. A composição de catalisador inclui adicionalmente um ou mais cocatalisadores contendo alumínio. A composição de catalisador inclui adicionalmente um doador de elétrons externo que é uma mistura de um agente determinante de seletividade (SDA) e um agente limitador de atividade (ALA).

[064] O doador de elétrons interno poderá ser qualquer diéter conforme anteriormente discutido. Em uma concretização, o diéter é 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, ou 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. O doador de elétrons interno poderá ser um ou qualquer combinação destes diéteres.

[065] O doador de elétrons externo poderá ser uma mistura de qualquer agente determinante de seletividade e qualquer agente limitador de atividade divulgados aqui. Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é uma composição de alcoxissilano ou um diéter conforme discutido acima. Em uma concretização adicional, o agente determinante de seletividade é diciclopentildimetoxissilano ou metilciclohexildimetoxissilano. Em ainda uma concretização adicional, o agente determinante de seletividade é 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano. Em uma concretização adicional, o doador de elétrons externo poderá ser qualquer um daqueles diéteres ou composições de alcoxissilano em

combinação com um éster de ácido mono- ou poli-carboxílico, tal como *p*-etoxibenzoato de etila.

[066] A presente divulgação provê uma outra composição de catalisador. Em uma concretização, a composição de catalisador inclui um ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta com um ou mais metais de transição. A composição de catalisador também inclui um doador de elétrons interno que é um succinato. Também incluída na composição de catalisador está(ão) um ou mais cocatalisador(s) contendo alumínio. A composição de catalisador adicionalmente inclui um doador de elétrons externo que é uma mistura de um agente determinante de seletividade (SDA) e um agente limitador de atividade (ALA).

[067] O doador de elétrons interno poderá ser qualquer succinato divulgado aqui. Um exemplo não limitativo de um succinato adequado é o succinato de 2,3-diisopropila.

[068] O doador de elétrons externo poderá ser uma mistura de qualquer agente determinante de seletividade com qualquer agente limitador de atividade. Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é uma composição de alcoxisilano ou um diéter conforme discutido acima. Em uma concretização, adicional, o agente determinante de seletividade é *n*-propiltrimetoxissilano, dicitlopentildi-metoxissilano ou metilciclohexildimetoxissilano. Em ainda uma outra concretização, o agente determinante de seletividade é metilciclohexildimetoxissilano e o agente limitador de atividade é *p*-etoxibenzoato de etila.

[069] Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é um diéter e o agente limitador de atividade é um éster de ácido carboxílico. Por exemplo, o agente determinante de seletividade poderá ser 2,2-dicitlopentil-1,3-dimetoxipropano e o agente limitador de atividade poderá ser um éster de ácido graxo, tal como o S-191 que está comercialmente disponível da Chem Service, Inc., West Chester, PA.

[070] A presente divulgação provê outra composição de catalisador. Em uma concretização, a composição de catalisador inclui uma ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta com um ou mais compostos de metal de transição. A composição de catalisador também inclui um doador de elétrons interno que é um dialcoxibenzeno. Também incluído(s) na composição de catalisador está(ão) um ou mais cocatalisador(es) contendo alumínio. A composição de catalisador inclui adicionalmente um doador de elétrons externo que é uma mistura de um agente determinante de seletividade (SDA) e um agente limitador de atividade (ALA).

[071] O dialcoxibenzeno poderá ser qualquer dialcoxibenzeno divulgado aqui. Um exemplo não limitativo de um dialcoxibenzeno adequado para uso como o doador

de elétrons interno é 1-etoxi-2-n-pentoxibenzeno.

[072] O doador de elétrons externo poderá ser uma mistura de qualquer agente determinante de seletividade com qualquer agente limitador de atividade divulgados aqui. Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é uma composição de alcoxissilano ou uma composição de amina conforme discutidos acima. O agente limitador de atividade é um éster de ácido carboxílico ou um diéter conforme discutido acima.

[073] Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é uma composição de amina e o agente limitador de atividade é um ácido carboxílico ou um diéter. Por exemplo, o agente determinante de seletividade poderá ser 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e o agente limitador de atividade poderá ser 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano. O diéter também poderá atuar como um agente determinante de seletividade adicional. Alternativamente, o agente determinante de seletividade poderá ser 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e o agente limitador de atividade poderá ser *p*-etoxibenzeno.

[074] A presente divulgação provê uma outra composição de catalisador. Em uma concretização, a composição de catalisador inclui um ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta com um ou mais metais de transição. A composição de catalisador também inclui um doador de elétrons interno que é um succinato. Também incluída na composição de catalisador está(ão) um ou mais cocatalisador(s) contendo alumínio. A composição de catalisador adicionalmente inclui um doador de elétrons externo que é uma mistura de um agente determinante de seletividade (SDA) e um agente limitador de atividade (ALA).

[075] O diol éster poderá ser qualquer diol éster divulgado aqui. Um exemplo não limitativo de um diol éster adequado para o doador de elétrons interno é benzoato de 2,4-pentanodiol di(*p*-*n*-butila).

[076] O doador de elétrons externo poderá ser uma mistura de qualquer agente determinante de seletividade e qualquer agente limitador de atividade divulgados aqui. Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é uma composição de alcoxissilano. O agente limitador de atividade é um éster de ácido carboxílico.

[077] Em uma concretização, o agente determinante de seletividade é dicitlopentildimetoxissilano ou metilciclohexildimetoxissilano. Em uma concretização adicional, o agente determinante de seletividade é metilciclohexildimetoxissilano e o agente limitador de atividade é *p*-etoxibenzoato de etila.

[078] Em qualquer uma das composições de catalisador acima, a razão molar de alumínio para doador de elétrons externo total poderá ser de 0,25:1 a 20:1 (ou

qualquer valor ou sub-faixa intermediário(a)), ou de 0,5:1 a 4:1, ou de 1:1 a 3:1, ou menor que ou igual a 2,5:1. Conforme usado aqui, “doador de elétrons externo total” é a quantidade combinada do agente determinante de seletividade e o agente limitador de atividade presente na composto doador de elétrons externo. Para agentes limitadores de atividade externos poliméricos ou oligoméricos, a composição de catalisador poderá incluir uma razão molar de alumínio para doador de elétrons externo de 1,0:1 a 50:1 (ou qualquer valor ou sub-faixa intermediário(a)). Em uma concretização, a razão molar de alumínio para doador de elétrons externo total é de 3:1.

[079] Os depositantes descobriram surpreendentemente e inesperadamente que sistemas de catalisador não auto-extinguíveis com um doador de elétrons interno bidentado tal como um diéter, succinato, alcóxibenzeno, e/ou diol éster, poderá ser convertido em composições de catalisador auto-extinguíveis utilizando qualquer um dos doadores de elétrons externos. Ademais, os depositantes descobriram surpreendentemente que controlando a razão molar de alumínio para o doador de elétrons externo total entre 0,5:1 a 4:1 vantajosamente produz um sistema catalisador que exibe alta produtividade, com excelente operabilidade e sendo auto-extinguível. Conforme usado aqui, um catalisador “auto-extinguível” é um catalisador que demonstre atividade decrescida: (1) a uma temperatura maior que 100°C comparativamente com a atividade observada sob condições de polimerização normais, ou (2) a uma temperatura maior que 85°C comparativamente com a atividade observada quando o agente limitador de atividade (ALA) é substituído com a mesma quantidade molar de agente determinante de seletividade (SDA). Adicionalmente, como um padrão prático, se um processo de polimerização, especialmente uma polimerização em leito fluidizado, em fase gasosa, processada sob condições de processamento normais, for capaz de interrupção e resultante colapso do leito sem consequências adversas com relação à aglomeração de partículas de polímero, a composição é dita ser “auto-extinguível”.

[080] Como medida padronizada de atividade de polimerização a temperaturas elevadas para uso aqui, as atividades de catalisador são ajustadas de maneira a compensar diferentes concentrações de monômero devido à temperatura. Por exemplo, caso sejam usadas condições de polimerização em fase líquida (pasta ou solução), é incluído um fator de correção para compensar a solubilidade reduzida do propileno na mistura reagente a temperaturas elevadas. Isto é, a atividade do catalisador é “normalizada” de maneira a compensar a solubilidade reduzida comparativamente com a temperatura mais baixa, especialmente um padrão de 67°C. A atividade “normalizada” à temperatura T, ou A_T , é definida como a atividade medida

ou (peso de polímero/peso de catalisador/h) à temperatura T, Atividade(T), multiplicada por um fator de correção de concentração, $[P(67)]/[P(T)]$, onde $[P(67)]$ é a concentração de propileno a 67°C e $[P(T)]$ é a concentração de propileno à temperatura T. A equação para a atividade normalizada é provida abaixo.

$$\text{Atividade Normalizada (A}_T\text{)} = \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{Atividade (T)}$$

[081] Na equação, a atividade à temperatura T é multiplicada por uma razão da concentração de propileno a 67°C para a concentração do propileno à temperatura T. A atividade normalizada resultante (A), ajustada para o decréscimo na concentração de propileno com o aumento de temperatura, poderá ser usada para comparação adesão atividades de catalisador sob condições de temperaturas variáveis. Os fatores de correção são medidos e listados abaixo para as condições usadas na polimerização em fase líquida.

67°C	85°C	100°C	115°C	130°C	145°C
1,00	1,42	1,93	2,39	2,98	3,70

[082] O fator de correção assume que a atividade de polimerização aumente linearmente com a concentração de propileno sob as condições empregadas. O fator de correção é uma função do solvente ou diluente usado. Por exemplo, os fatores de correção listados acima são para uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos C₆₋₁₀ (Isopar^{MR} E, comercialmente disponível da Exxon Chemical Company). Sob condições de polimerização em fase gasosa, a solubilidade do monômero não é normalmente um fator e a atividade geralmente não é corrigida para diferenças de temperatura. Isto é, a atividade e a atividade normalizada são iguais.

[083] A “razão de atividade normalizada” é definida como A_T/A_{67} , onde A_T é a atividade à temperatura T e A_{67} é a atividade a 67°C. Este valor poderá ser usado como um indicador de mudança de atividade como uma função da temperatura. Por exemplo, A_{100}/A_{67} é apenas 30% da atividade de catalisador a 67°C. Descobriu-se que a 100°C, uma razão de A/A_{67} de 35% ou menos tipicamente produz um sistema catalisador que é um sistema auto-extinguível.

[084] Em qualquer uma adesão concretizações acima, o doador de elétrons externo poderá incluir de 50 moles por cento a cerca de 99 moles por cento (ou qualquer valor ou sub-faixa intermediário(a)) do ALA e de cerca de 1 mol por cento a cerca de 50 moles por cento (ou qualquer valor ou sub-faixa intermediário(a)) do (SDA). Para um agente limitador de atividade polimérico ou oligomérico (tal como um poli(alquilenoglicol), e/ou um poli(alquilenoglicol éster)), o doador de elétrons externo poderá incluir de cerca de 5 moles por cento a cerca de 90 moles por cento (ou

qualquer valor ou sub-faixa intermediário(a)) do ALA e de cerca de 10 moles por cento a cerca de 95 moles por cento (ou qualquer valor ou sub-faixa intermediário(a)) do (SDA).

[085] A razão molar de alumínio para SDA poderá ser de 750:1 a 1,25:1 (ou qualquer valor ou intermediário), ou de 150:1 a 1,25:1, ou de 80:1 a 1,5:1, ou de 40:1 a 1,67:1, ou de 20:1 a 2,5:1, ou de 13:1 a 5:1.

[086] A razão molar de alumínio para ALA poderá ser de 20:1 a 0,5:1 (ou qualquer valor ou intermediário), ou de 6,7:1 a 0,5:1, ou de 5,7:1 a 0,52:1, ou de 5:1 a 0,62:1, ou de 4,4:1 a 0,71:1, ou de 5,3:1 a 0,5:1. A razão molar de doador de elétrons externo para titânio poderá ser de 5:1 a cerca de 100:1. Em uma concretização, a razão molar de doador de elétrons externo total para titânio é de 30:1. Quando contendo agentes limitadores de atividade poliméricos ou oligoméricos (tais como um poli(alquilenoglicol) e/ou um poli(alquilenoglicol éster)), a razão molar de alumínio para ALA poderá ser de 200:1 a 1:1 (ou qualquer valor intermediário), ou de 70:1 a 1:1, ou de 50:1 a 1,5:1, ou de 30:1 a 2:1, ou de 20:1 a 2,5:1, ou de 17:1 a 3:1. A razão molar de doador de elétrons externo total para titânio poderá ser de cerca de 2:1 a cerca de 100:1.

[087] As presentes composições de catalisador produzem uma composição de polipropileno com alta rigidez e alta isotaticidade (i.e, um baixo teor de solúveis em xileno), Não se querendo ater a nenhuma teoria particular, acredita-se que a razão molar de alumínio para doador de elétrons externo resulte em uma composição de catalisador que replica a propriedade de auto-extinção de catalisadores de terceira geração que utilizam ésteres de ácido benzóico como doadores de elétrons sem conferir um odor forte de benzoatos ao polímero resultante. Adicionalmente, as presentes composições de catalisador atendem ou excedem a atividade de catalisadores de quarta geração convencionais sem o uso de um doador de elétrons interno baseado em ftalatos. Portanto, as presentes composições de catalisador exibem características de auto-extinção de catalisadores de terceira geração enquanto que atendendo ou excedendo a atividade de catalisadores de quarta geração.

[088] Em uma concretização, é provido um processo de polimerização. O processo de polimerização inclui contatar uma olefina com uma composição de catalisador sob condições de polimerização. A composição de catalisador poderá ser qualquer composição de catalisador divulgada aqui e inclui uma composição de procatalisador de Ziegler-Natta tendo um composto de metal de transição e um doador de elétrons interno. O doador de elétrons interno poderá ser qualquer composto bidentado divulgado aqui. A composição de catalisador também inclui um

cocatalisador contendo alumínio, e um doador de elétrons externo. O doador de elétrons externo é uma mistura de um

[089] agente determinante de seletividade e um agente limitador de atividade. O processo adicionalmente inclui formar uma composição de poliolefina.

[090] Conforme usado aqui, “condições de polimerização” são parâmetros de pressão e temperatura dentro de um reator de polimerização adequado para promover a polimerização e/ou a copolimerização entre uma ou mais olefinas e a composição de catalisador para formar o polímero desejado. O processo de polimerização poderá ser realizado de qualquer modo, incluindo um processo de polimerização em fase gasosa, pasta ou massa, a polimerização ocorrendo em um ou mais reator(es). A olefina poderá ser usada ou no estado líquido ou no estado gasoso.

[091] Em uma concretização, é provido um processo de polimerização. O processo de polimerização inclui contatar propileno com a composição de catalisador em um reator de polimerização. A composição de catalisador poderá ser qualquer uma das composições de catalisador acima. O doador de elétrons interno é qualquer um dos compostos bidentados conforme discutidos aqui.

[092] Em uma concretização, o processo de polimerização poderá incluir uma etapa de pré-polimerização. A pré-polimerização inclui contatar uma pequena quantidade da olefina com a composição de procatalisador após a composição de procatalisador ter sido contatado com o cocatalisador e o agente determinante de seletividade e/ou o agente limitador de atividade. Então, a corrente de catalisador pré-ativado é introduzida na zona de reação de polimerização e contatada com o restante do monômero de olefina para ser polimerizado, e opcionalmente um ou mais dos doadores de elétrons externos. A pré-polimerização resulta na composição de procatalisador ser combinada com o cocatalisador e o agente determinante de seletividade e/ou o agente limitador de atividade, a combinação sendo dispersada em uma matriz do polímero em formação. Opcionalmente, quantidades adicionais do agente determinante de seletividade e/ou agente limitador de atividade poderão ser adicionadas.

[093] Em uma concretização, o processo de polimerização poderá incluir uma etapa de pré-ativação. A pré-ativação inclui contatar a composição de procatalisador com o cocatalisador e o agente determinante de seletividade e/ou agente limitador de atividade. A corrente de catalisador pré-ativado resultante é subsequentemente introduzida na zona de reação de polimerização e contatada com o monômero de olefina a ser polimerizado, e opcionalmente um ou mais dos componentes doadores de elétrons externos. A pré-ativação resulta na composição de procatalisador ser combinada como cocatalisador e o agente determinante de seletividade e/ou agente

limitador de atividade. Opcionalmente, quantidades adicionais do agente determinante de seletividade e/ou agente limitador de atividade poderão ser adicionadas.

[094] Em uma concretização, o método inclui manter ou controlar a razão molar de alumínio para doador de elétrons externo total de cerca de 0,5:1 a cerca de 4:1. Em outras palavras, a razão de alumínio para doador de elétrons externo total é ajustada ao longo do processo de polimerização para manter ou controlar esta razão na faixa de cerca de 0,5:1 a cerca de 4:1, ou de 1:1 a 3:1, ou em 3:1. O processo de polimerização adicionalmente inclui formar um polímero contendo propileno. Portanto, a razão de alumínio para doador de elétrons externo é controlada ajustando a quantidade de componentes doadores de elétrons externos introduzidas na reação enquanto que mantendo o alumínio em uma quantidade constante, ou ajustando a quantidade de alumínio enquanto que mantendo a quantidade de doador de elétrons externo, ou usando uma combinação de ambos os métodos. Para agentes limitadores de atividade poliméricos ou oligoméricos, a composição de catalisador poderá incluir uma razão molar de alumínio para doador de elétrons externo de 1,0:1 a 50:1.

[095] Em uma concretização, o processo de polimerização poderá também incluir manter, ajustar, ou de outra maneira controlar a razão de alumínio para titânio em cerca de 45:1.

[096] Em uma concretização, o processo de polimerização inclui contatar propileno com a composição de catalisador e formar um polímero contendo propileno. O polímero contendo propileno formado por meio do processo de polimerização poderá ser um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno e um ou mais comonômeros. O comonômero poderá ser uma alfa-olefina tendo de 2-12 átomos de carbono. Exemplos não limitativos de comonômeros adequados incluem etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil penteno, 1-hepteno, e 1-octeno. Consequentemente, a composição de polipropileno poderá ser um homopolímero de polipropileno ou um polímero com um monômero de propileno e um ou mais comonômeros. Em uma concretização, o polímero contendo propileno tem um teor de solúveis em xileno de cerca de 0,5% a cerca de 10,0% em peso, ou de cerca de 2,0% a cerca de 5,0% em peso.

[097] Em uma concretização, o processo de polimerização inclui extinguir, com a composição de catalisador, o processo ou reação de polimerização quando a temperatura no reator de polimerização for maior que cerca de 100°C.

[098] Em uma concretização, o processo de polimerização é um processo de polimerização em fase gasosa, operando em um ou mais que um reator. Um processo de polimerização em fase gasosa adequado inclui o uso de um modo de condensação bem como um modo de super condensação onde componentes gasosos incluindo

compostos de baixo ponto de ebulição inertes são injetados no reator na forma líquida para fins de remoção de calor. Quando reatores múltiplos forem empregados, é desejável que eles operem em série, isto é, o efluente do primeiro reator sendo carregado no segundo reator e monômero adicional ou monômero diferente sendo adicionado para continuar a polimerização. Catalisador ou componentes de catalisador (isto é, procatalisador e cocatalisador) adicionais poderá(ão) ser adicionado(s), bem como quantidades adicionais da mistura de doador de elétrons externo, outra mistura de doadores de elétrons externos, ou alcoxisilanos individuais e/ou um ou mais agentes limitadores de atividade.

[099] O processo poderá incluir contatar propileno e etileno com a composição de catalisador e formar um copolímero de propileno e etileno. Em uma concretização, o processo de polimerização é conduzido em dois reatores nos quais duas olefinas, tais como propileno e etileno, são contatadas para preparar um copolímero. Polipropileno é preparado no primeiro reator e um copolímero de etileno e propileno é preparado no segundo reator na presença do polipropileno do primeiro reator. Independentemente da técnica de polimerização empregada, entenda-se que o doador de elétrons externo, o procatalisador, e/ou o cocatalisador da mesma poderá ser contatado na ausência de outros componentes de polimerização, especialmente monômero, antes da adição ao reator. Em uma concretização, os processos de polimerização duais acima são polimerizações em solução.

[100] A temperatura do reator de polimerização é de 40 a 130°C ou de 60 a 100°C, ou de 65°C a 80°C. As temperaturas precedentes são temperaturas médias da mistura reagente medidas nas paredes de reator. Regiões isoladas do reator poderão experimentar temperaturas localizadas que excedam os limites acima.

[101] Para fins de exemplo e sem limitação, exemplos da presente divulgação serão dados agora.

EXEMPLOS

(1) Preparação de Catalisador

Catalisador A: O catalisador é feito de acordo com o seguinte procedimento, sob N₂: (1) 12,00 g de precursor de MagTi (produzido de acordo com US 6.825.146) são contatados com 175 mL de solução de TiCl₄ em MCB (1:1 vol:vol) e então 4,80 mL de 1-etoxi-2-n-pentoxibenzeno (EPB). A mistura é aquecida até 100°C e mantida esta temperatura durante 60 minutos, seguido de filtração para remover o solvente. Este procedimento é repetido duas vezes. (2) O sólido resultante é lavado com 200 mL de isooctano a 25°C 3 vezes, seguido de filtração. O sólido é então secado com um fluxo de N₂. Análise por fluorescência de raios-X mostra que o catalisador sólido contém 4,45% p/p de Ti.

Catalisador B: (1) 12,00 g de precursor de MagTi e 2,46 g de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno (BMFI) são carregados em um frasco sob N₂. São adicionados 175 mL de solução de TiCl₄ em MCB (1:1 vol:vol). A mistura é aquecida até 115°C e mantida esta temperatura durante 60 minutos, seguido de filtração para remover o solvente. Este procedimento é repetido duas vezes. (2) 175 mL da solução de TiCl₄ em MCB (1:1 vol:vol) são adicionados ao sólido, a mistura sendo mantida a 115°C durante 30 minutos e então filtrada. Este procedimento é repetido uma vez. (3) O sólido resultante é lavado com 200 mL de isooctano a 25°C 3 vezes, seguido de filtração. O sólido é então secado com um fluxo de N₂. Análise por fluorescência de raios-X mostra que o catalisador sólido contém 4,32% p/p de Ti.

Catalisador C: (1) 12,00 g de precursor de MagTi são contatados com 175 mL de solução de TiCl₄ em MCB (1:1 vol:vol) e então 2,40 mL de 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano (DiBMP). A mistura é aquecida até 115°C e mantida esta temperatura durante 60 minutos, seguido de filtração para remover o solvente. Este procedimento é repetido duas vezes. (2) 175 mL da solução de TiCl₄ em MCB (1:1 vol:vol) são adicionados ao sólido, a mistura sendo mantida a 115°C durante 30 minutos e então filtrada. Este procedimento é repetido uma vez. (3) O sólido resultante é lavado com 200 mL de isooctano a 25°C 3 vezes, seguido de filtração. O sólido é então secado com um fluxo de N₂. Análise por fluorescência de raios-X mostra que o catalisador sólido contém 3,59% p/p de Ti.

Catalisador D: Igual ao catalisador C, exceto que são usados 2,48 mL de 2,3-diisopropilsuccinato de dietila ao invés de 2,40 mL de 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano. O teor de Ti é de 3,75% p/p.

Catalisador E: Igual ao catalisador C, exceto que são usados 2,88 mL de di(p-n-butil)benzoato de 2,4-pentanodiol ao invés de 2,40 mL de 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano. O teor de Ti é de 3,92% p/p.

Catalisador F: (1) 3,00 g de precursor de MagTi são contatados com 60 mL de solução de TiCl₄ em MCB (1:1 vol:vol) e então 0,402 mL de 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano. A mistura é aquecida até 115°C e mantida esta temperatura durante 60 minutos seguido de filtração para remover o solvente. (2) 60 mL da solução de TiCl₄ em MCB (1:1 vol:vol) são adicionados ao sólido, a mistura sendo mantida a 115°C durante 30 minutos e então filtrada. Este procedimento é repetido uma vez. (3) O sólido resultante é lavado com 70 mL de isooctano a 25°C 3 vezes seguido de filtração. O sólido é então secado com um fluxo de N₂. Análise por fluorescência de raios-X mostra que o catalisador sólido contém 4,79% p/p de Ti.

Catalisador G: Igual ao catalisador F, exceto que 0,42 mL de 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano também é adicionado à mistura reagente no segundo contato

com TiCl_4 . O teor de Ti do catalisador sólido é de 2,81% p/p.

[102] O tamanho de partícula do pó de catalisador é reduzido agitando o catalisador sólido com uma barra de agitação durante 30-45 minutos. Pastas de catalisador são então preparadas com tolueno. A concentração das pastas e cargas para cada catalisador são listadas abaixo.

Catalisador	Ti (% p/p)	Concentração de Pasta ($\mu\text{g/mL}$)	Carregamento ($\mu\text{g/reator}$)
A	4,45	144	39,5
B	4,32	148	40,7
C	3,59	178	49,0
D	3,75	170	46,9
E	3,92	163	44,8
F	4,79	213	58,6
G	2,81	232	63,9

[103] Todos os SDAs e ALAs são diluídos a 0,005 M em Isopar E^{MR} , exceto S-191, que é dissolvido em tolueno antes da injeção em Reatores de Polimerização Paralelos (PPRs, da Symyx Technologies, Inc.), TEAl (trietilalumínio) é preparado para Isopar E^{MR} e usado como soluções a 0,02 ou 0,1 M.

[104] Os reatores PPR são aquecidos até 50°C , TEAl e solvente de compensação Isopar E^{MR} são adicionados a cada reator, seguido da adição de H_2 a uma pressão estabilizada de 5 psig. Os reatores são aquecidos até a temperatura assinalada (67°C , 100°C , ou 115°C). Propileno é adicionado a 100 psig e deixado estabilizar durante 10 min. A cada reator é adicionado SCA ou uma mistura de SDA e ALA e pequena quantidade de $500\ \mu\text{L}$ de Isopar E^{MR} e seguido imediatamente de pequena quantidade de $500\ \mu\text{L}$ de Isopar E^{MR} . As reações são resfriadas bruscamente com CO_2 após 60 minutos ou quando a conversão relativa máxima de 100 for alcançada.

(3) Medição de XS

[105] O percentual de solúveis em xileno (%XS) em polipropileno (PP) é uma propriedade de material listada em muitas folhas de especificação de produto e o procedimento de medição é especificado por ASTM método D 5492-98. O método determina a fração de uma amostra de PP que é solúvel em o-xileno a 25°C . A fração solúvel tem uma boa correlação como percentual de fração amorfa em PP. O teor de fração amorfa está proximamente correlacionado com características de desempenho do produto final e também é crítica ao controle de processo. Uma ferramenta é usada para medir % de solúveis de polipropileno (PP) em triclorobenzeno (%TCBs) e correlacionar este valor com % de solúveis em xileno com base em padrões de PP. O projeto de sistema é baseado no raio de ação ("footprint") do manipulador de líquido Cavro e é alojado com periféricos feitos sob-medida para manusear, capear, filtrar, e

analisar soluções quente de polímeros. O sistema robótico Cavo e um filtro IR4 da Polymer Char baseado em detector de infravermelho para determinar concentrações de soluções de polímeros são interfaceados com um computador pessoal. A versatilidade da unidade possibilita que ela seja usada para diluir amostras de polímeros e criar amostras replicadas em um modo autônomo. Quarenta e oito amostras podem ser processadas em 10 horas, o que é um aumento de ~10X comparativamente com métodos preparados por ASTM manualmente semelhantes usando tão pouco quanto 30 mg contra 2 g padrões de amostra. Em geral, as amostras diluídas são aquecidas até e mantidas a 160°C durante a análise, amostras individuais são então transferidas para um bloco de amostragem que aquece a amostra até 175°C para análise por meio do detector de infravermelho IR4. Quando todas as amostras estiverem analisadas, o bloco de amostra é resfriado até 40°C durante 1 hora, filtrado, aquecido até 60°C para manter o restante do polipropileno em solução e então reanalisado a 175°C como IR4. A diferença entre as leituras anterior e posterior provê a base para o valor final de %TCB (%XS). Os solúveis em TCB são medidos apenas para as células que produziram suficiente polímero.

Tabela 1

Catalisador	SDA	ALA	Al/ (SDA+ALA) (mol/mol/mol)	SDA/ALA/Ti (mol%)	SDA/AL A (mol%)	Temp. (°C)	Atividade (kg/g/h)				Atividade Média (kg/g/h)	Ativid. Normali- zada (kg/g/h)	A _T /A ₆₇ (%)	XS Médio (%)
B	DCPDM S		3,0	30/0/1	100/0	67	12,31	10,34	10,40		11,02	11,02	100	3,19
						100	3,79	3,08	2,92		2,86	5,53	50	3,99
						115	1,02	1,08	0,82		0,97	2,33	31	
	DCPDM P	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	13,34	14,64	17,14		13,17	13,17	100	2,63
						100	6,75	6,83	0,04		0,84	1,62	12	
						115	0,22	0,22	0,21		0,22	0,52	4	
	MChDM S		3,0	30/0/1	100/0	67	15,30	13,61	14,57		14,49	14,49	100	3,01
						100	2,59	2,95	2,84		2,80	5,40	37	3,54
						115	1,25	1,26	1,11		1,21	2,88	20	4,77
	MChDM S	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	13,95	16,77	14,25		14,99	14,99	100	4,82
						100	0,61	0,85	0,07	0,85	0,75	1,44	10	
						115	0,10	0,21	0,14	0,24	0,20	0,47	3	
C	MChDM S		3,0	30/0/1	100/0	67	8,09	7,05	5,10		6,75	6,75	100	2,53
						100	0,88	0,83	1,04		0,93	1,77	26	6,03
						115	0,32	0,26	0,27		0,28	0,68	10	
	MChDM S	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	7,65	6,14	6,87		6,80	6,89	100	2,85
						100	0,48	0,33	0,41		0,41	9,78	11	
						115	0,05	0,04	0,08		0,06	0,14	2	

F	MChDM S		3,0	30/0/1	100/0	67	9,86	10,40	8,66		9,64	9,64	100	3,18
						100	1,85	1,54	1,63		1,67	3,23	34	5,29
						115	0,50	0,44	0,53		0,49	1,16	12	
	MChDM S	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	15,73	14,75	12,77		14,42	14,42	100	4,19
						100	1,43	1,41	1,59		1,54	2,98	21	7,23
						115	9,73	9,74	9,90		6,79	1,85	13	
G	DCMDM S		3,0	30/0/1	100/0	67	3,05	4,38	5,03		4,82	4,82	100	1,32
						100	0,90	0,96	0,66		0,81	1,56	32	2,61
						115	0,33	0,26	0,25		0,28	5,67	14	
	DCPDM P	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	6,95	5,40	5,66		6,00	6,03	100	1,20
						100	0,23	0,97	0,60		0,68	1,16	19	2,83
						115	0,28	0,38	0,28		0,31	0,75	12	
A	TMPY		3,0	30/0/1	100/0	67	13,78	10,29			12,04	12,04	100	14,23
						100	5,67	5,35	4,35		5,12	9,89	82	13,26
						115	2,38	2,68	2,45		2,50	5,98	50	23,18
	TMPY	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	8,85	8,50			8,48	8,48	100	8,01
						100	0,60	0,56	0,69		6,62	1,19	14	
						115	0,31	0,19	0,23		0,24	0,58	7	
	TMPY	DMD MP	3,0	1,5/28,5/1	100/0	67	6,17	6,51	8,66	7,11	7,11	7,11	100	5,93
						100	3,10	0,93	1,09		1,94	2,01	18	
						115	0,48	0,46	0,52		0,49	1,16	16	
A	MChDM S		3,0	30/0/1	5/95	67	4,51	5,59	7,03		5,71	5,71	100	6,75
						100	3,71	1,39	1,43		1,51	2,91	51	7,78

						115	0,55	0,61	0,60		0,60	1,43	25	
	MChDM S	PEEB	3,0	1,5/28,5/1		67	3,62	5,52	4,42		4,54	5,54	100	7,68
						100	0,21	0,31	0,25		0,26	0,50	11	
						115	0,09	0,08	0,04		0,07	0,17	4	
D	DCPDM S		3,0	30/0/1		67	5,95	4,96	5,43		5,45	5,43	100	1,96
						100	2,83	1,19	0,96		1,65	5,20	59	3,78
						115	0,24	0,31	0,61		0,39	0,92	17	
	DCPDM P	S-191	16,7	3/27/1		67	7,20	7,52	7,17	8,27	7,58	7,54	100	2,90
						100	0,08	0,08	0,09	0,07	0,08	0,15	2	
						115	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,20	3	
D	MChDM S		3,0	30/0/1		67	7,65	8,48	7,50		3,83	7,88	100	2,72
						100	2,36	1,49	1,25		1,67	3,22	41	4,45
						115	0,48	0,43	0,49		0,46	1,10	14	
	MChDM S	PEEB	3,0	1,5/28,5/1		67	7,95	9,10	9,67		8,89	8,89	100	3,28
						100	0,66	0,49	0,62	0,50	0,57	1,10	12	
						115	0,11	0,12	0,09	0,12	0,31	0,26	9	
E	MChDM S		3,0	30/0/1		67	8,54	8,64	7,97		8,38	8,78	100	3,09
						100	2,38	1,97	1,62		1,99	3,84	46	1,36
						115	0,66	0,81	0,66		0,71	1,70	20	2,70
	MCMDM S	PEEB	3,0	1,5/28,5/1		67	14,89	5,38	7,30		9,19	9,10	100	4,38
						100	0,70	0,57	0,42	1,18	0,72	1,38	15	4,34
						115	0,08	0,22	0,11	0,14	0,14	0,33	4	

DCPDMP - 2,2-Diciclopentil-1,3-dimetoxipropano

DCPDMS – Diciclopentildimetoxissilano

DIBDMP - 2,2-Diisobutil-1,3-dimetoxipropano

MChDMS – Metilciclohexildimetoxissilano

PEEB – p-Etoxibenzoato de etila

S-191 – Éster de POE (15) de ácidos graxos de óleo de coco

TMPY – 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina.

[106] Os dados da tabela 1 mostram que a atividade de catalisador a temperaturas elevadas, tais como a 110°C e 115°C, é substancialmente reduzida quando uma porção do SDA é substituída por ALA enquanto que mantendo altas atividade de catalisador e estereosseletividade.

[107] Para os fins da prática dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente, ou publicação referenciados aqui são aqui integralmente incorporados por referência, especialmente com relação à divulgação adesão estruturas, técnicas sintéticas e conhecimento geral da técnica. Deverá ser entendido que diversas mudanças e modificações das concretizações presentemente preferidas descritas aqui tornar-se-ão aparentes àqueles entendidos no assunto. Tais mudanças e modificações poderão ser feitas sem partir do espírito e da abrangência da presente divulgação e sem diminuir suas vantagens pretendidas. Daí, pretende-se que tais mudanças e modificações sejam cobertas pelas reivindicações apenas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de catalisador **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

uma ou mais composições de procatalisador de Ziegler-Natta compreendendo um ou mais compostos de metais de transição e um doador de elétrons interno compreendendo um composto bidentado contendo pelo menos dois grupos funcionais contendo oxigênio que são separados por pelo menos uma cadeia de hidrocarbonetos C_2-C_{10} saturada, o composto bidentado excluindo ftalatos e selecionado a partir do grupo que consiste em um diéter, um succinato e um éster diol;

um trietilaluminio cocatalisador; e

um doador de elétrons externo compreendendo uma mistura de um agente determinante de seletividade selecionado a partir do grupo que consiste em uma composição de alcoxissilano; e um diéter e um agente limitante de atividade selecionado a partir do grupo que consiste em um éster de ácido mono- ou poli-carboxílico aromático e ésteres de ácidos graxos, em que a composição de catalisador é auto-extinguível.

2. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o composto bidentado compreende um diéter, o agente determinante de seletividade é selecionado a partir do grupo que consiste em um dimetoxissilano e um diéter e o agente limitante de atividade é p-etoxibenzoato de etila.

3. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o diéter é selecionado a partir do grupo que consiste em 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano e 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

4. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o agente determinante de seletividade é selecionado a partir do grupo que consiste em metilciclohexildimetoxissilano e 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano.

5. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o agente determinante de seletividade é 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano.

6. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o agente determinante de seletividade é metilciclohexildimetoxissilano.

7. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição de catalisador compreende uma razão molar de alumínio para doador de elétrons externo total de 0,5:1 a 4:1.

8. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o doador de elétrons interno compreende um succinato, o agente determinante de seletividade é selecionado a partir do grupo que consiste em 2,2-diciclopentil-

1,3-dimetoxipropano e metilciclohexildimetoxissilano e o agente limitante de atividade é selecionado a partir do grupo que consiste em p-etoxibenzoato de etila e um éster de ácido graxo.

9. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADA** pelo fato de que o succinato é 2,3-diisopropilsuccinato de dietila, o agente determinante de seletividade é metilciclohexildimetoxissilano e o agente limitante de atividade é o p-etoxibenzoato de etila.

10. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADA** pelo fato de que o agente determinante de seletividade é selecionado a partir do grupo que consiste em n-propiltrimetoxissilano, dicitlopentildimetoxissilano e metilciclohexildimetoxissilano e o agente limitante de atividade é selecionado do grupo que consiste em p-etoxibenzoato de etila e ésteres de ácidos graxos.

11. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADA** pelo fato de que o agente determinante de seletividade é um diéter e o agente limitante de atividade é um éster de ácido carboxílico.

12. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADA** pelo fato de que o doador de elétrons externo compreende 2,2-dicitlopentil-1,3-dimetoxipropano e um éster de ácido graxo.

13. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADA** pelo fato de que a composição de catalisador compreende uma razão molar de alumínio para doador de elétrons externo de 0,5:1 a 4:1.

14. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADA** pelo fato de que o succinato é 2,3-diisopropilsuccinato de dietila e o agente determinante de seletividade é metilciclohexildimetoxissilano e o agente limitante de atividade é p-etoxibenzoato de etila.

15. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADA** pelo fato de que o succinato é 2,3-diisopropilsuccinato de dietila e o doador externo de elétrons compreende 2,2-dicitlopentil-1,3-dimetoxipropano e um éster de ácido graxo.