

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

(21) **PI0611557-8 A2**

(22) Data de Depósito: 15/03/2006
(43) Data da Publicação: 21/09/2010
(RPI 2072)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 17/00
C08F 10/08
C08F 4/64

(54) Título: **COMPOSTOS METALOCENOS**

(30) Prioridade Unionista: 18/03/2005 EP 05102189.7

(73) Titular(es): BASELL POLYOLEFINE GMBH

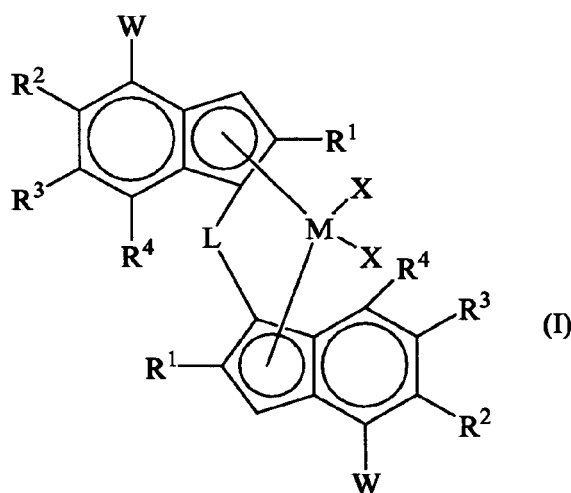
(72) Inventor(es): Eleonora Ciaccia, Ilya E. Nifant'ev, Luigi Resconi, Pavel V. Ivchenko, Yoshikuni Okumura

(74) Procurador(es): ADVOCACIA PIETRO ARIBONI S/C

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006060767 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/097497 de 21/09/2006

(57) Resumo: Compostos metallocenos. O presente invento se refere a um composto metalloceno em ponte de fórmula (I) em que: M é um átomo de um metal de transição; x é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, ou um grupo baseado em hidrocarboneto; R¹ é um radical hidrocarboneto C₁-C₄₀; R² e R³ formam juntos um anel condensado de 3 a 7 membros; R⁴ é um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto e W é um anel aromático de 5 ou 6 membros.



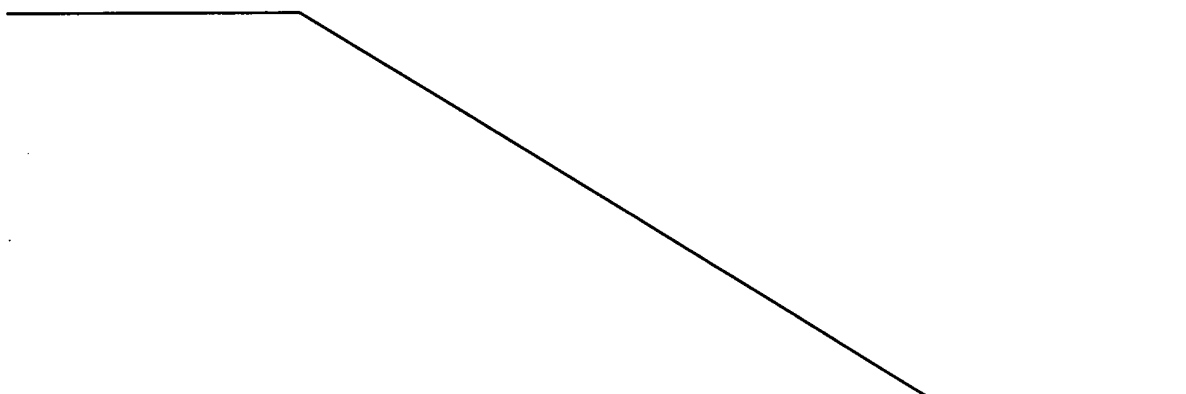
**PI0611557-8****Compostos metallocenos.**

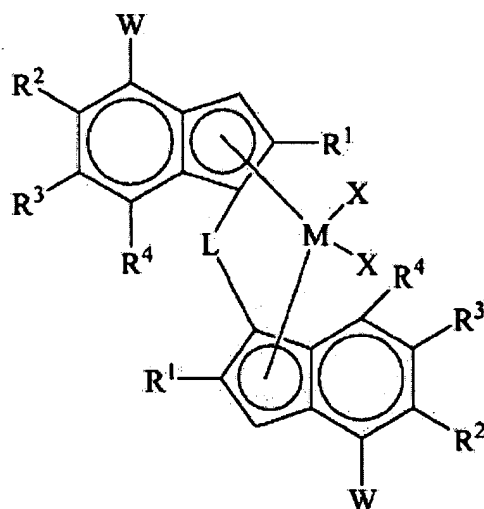
Refere-se o presente invento a uma classe de compostos metallocenos bis indenila em ponte tendo simetria C_2 , em que as porções indenila são em particular substituídas na posição 4 por uma porção fenila e nas posições 5 e 6 por um
5 anel condensado, o presente invento se refere adicionalmente ao sistema catalítico dela e ao processo de polimerização a partir dele.

Os compostos metallocenos são bem conhecidos do estado da técnica como componentes catalíticos para a polimerização de olefinas. O pedido de patente internacional WO 03/050131 se refere a uma classe de compostos metallocenos
10 bis indenila em que as porções indenila são pelo menos substituídas na posição 4 e 5. Entretanto, o pedido WO 03/050131 não relata que os substituintes nas posições 5 e 6 podem formar um anel condensado. O pedido de patente PCT/EP03/12236 se refere a um composto metalloceno bis indenila substituído pelo menos nas posições 2, 5 e 6, em que os substituintes nas posições 5 e 6 podem formar um anel condensado. Entretanto, o
15 substituinte na posição 4 é definido somente de forma genérica e nos compostos exemplificados nos exemplos ele é sempre um átomo de hidrogênio. No pedido de patente PCT/EP2004/013827 é descrita uma classe de compostos metallocenos bis indenila em que as porções indenila são substituídas na posição 5 e 6 por um anel condensado. O PCT/EP2004/013827 foca principalmente em estruturas simétricas C_1 e
20 não há descrição explícita de compostos simétricos C_2 . Em outras palavras, este documento foca compostos metallocenos compreendendo duas porções ciclopentadienila tendo um padrão de substituição diferente.

Todos os compostos descritos nestes documentos são capazes de polimerizar α -olefinas, em particular propileno. Entretanto, ainda há a
25 necessidade de se encontrar uma nova classe de compostos metallocenos capazes de polimerizar olefinas em rendimentos maiores e de produzir polímeros tendo um peso molecular muito alto.

Um objetivo do presente invento é um composto metalloceno em ponte de fórmula (I)





em que

- M é um átomo de um metal de transição escolhido dentre aqueles pertencentes aos grupos 3, 4 ou aos grupos lantanídeos ou actinídeos da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, M é zircônio, titânio ou háfnio;
- X, iguais ou diferentes entre si, é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo R, OR, OR'O, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ ou PR₂, em que R é um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, arila C₆-C₄₀, alquilarila C₇-C₄₀ ou arilalquila C₇-C₇₀; opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; e R' é radical um alquilideno C₁-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀, arilalquilideno C₇-C₂₀; preferencialmente, X é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo OR'O ou R; mais preferencialmente, X é cloro ou um radical metila;
- L é um grupo em ponte divalente escolhido dentre radicais alquilideno C₁-C₂₀, cicloalquilideno C₃-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀, arilalquilideno C₇-C₂₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos, ou é um radical sililideno contendo até 5 átomos de silício; preferencialmente, L é Si(R¹¹)₂ em que R¹¹ é um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, arila C₆-C₄₀, alquilarila C₇-C₄₀ ou arilalquila C₇-C₇₀; mais preferencialmente, L é Si(CH₃)₂ ou SiPh₂;
- R¹ é um radical hidrocarboneto C₁-C₄₀ linear opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos, tal como um radical metila ou etila ou um radical α-ramificado arila ou arilalquila contendo de 2 a 20 átomos de carbono opcionalmente contendo átomos de O, N, S, P e Se, em particular átomos de O, N e S tais como radicais 2-(5-Me-tiofenil) ou 2-(5-Me-furanil); preferencialmente, R¹ é um radical linear alquila C₁-C₂₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-

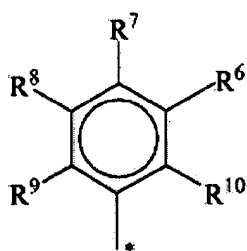
C₄₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente R¹ é um radical alquila C₁-C₁₀ linear; mais preferencialmente, R¹ é um radical metila ou etila;

- R² e R³ são parte de um anel de 4 a 7 membros condensado ao anel benzeno da porção indenila; preferencialmente, um anel de 5 ou 6 membros; dito anel opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos, preferencialmente dos grupos 15 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos; a valência de cada átomo que forma dito anel sendo substituída com radicais R¹⁸; isto significa que é completado com grupos R¹⁸, em que R¹⁸, iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, arila C₆-C₄₀, alquilarila C₇-C₄₀ ou arilalquila C₇-C₇₀, opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; mais preferencialmente, R¹⁸ é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C₁-C₂₀ linear ou ramificado; mais preferencialmente, R¹⁸ é um átomo de hidrogênio ou um radical metila ou etila; dito anel pode ser saturado ou pode conter ligações duplas; preferencialmente, R² e R³ formam juntos um anel saturado condensado de 3 a 7 membros;

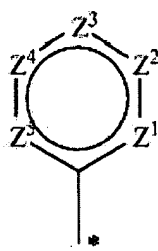
- R⁴ é um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto C₁-C₄₀ opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R⁴ é um átomo de hidrogênio ou um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, arila C₆-C₄₀, alquilarila C₇-C₄₀ ou arilalquila C₇-C₇₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R⁴ é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C₁-C₁₀ ou arila C₆-C₄₀;

- W é um anel aromático de 5 ou 6 membros que pode conter heteroátomos pertencentes aos grupos de 15 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos; a valência de cada átomo de dito anel é substituída com átomos de hidrogênio ou pode ser opcionalmente substituída com grupos R⁵, em que R⁵, iguais ou diferentes entre si, são radicais hidrocarbonetos C₁-C₄₀ opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente, R⁵ são radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, arila C₆-C₄₀, alquilarila C₇-C₄₀ ou arilalquila C₇-C₇₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos;

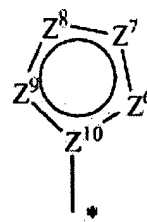
Preferencialmente, W é escolhido dentre o grupo que consiste das seguintes porções de fórmulas (Wa), (Wb) e (Wc):



(Wa)



(Wb)



(Wc)

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

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

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

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

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

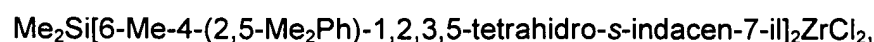
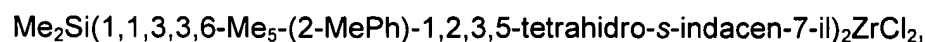
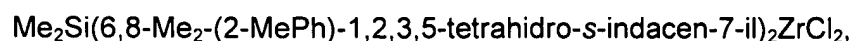
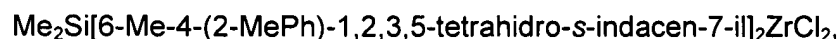
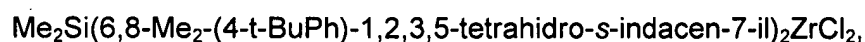
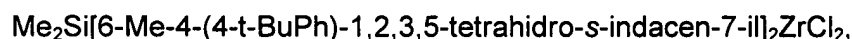
Numa forma preferida de realização, R^6 , R^7 e R^8 são radicais alquila C_1 - C_{40} lineares ou ramificados, tais como radicais metila ou t-butila, e R^{10} e R^9 são átomos de hidrogênio;

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

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

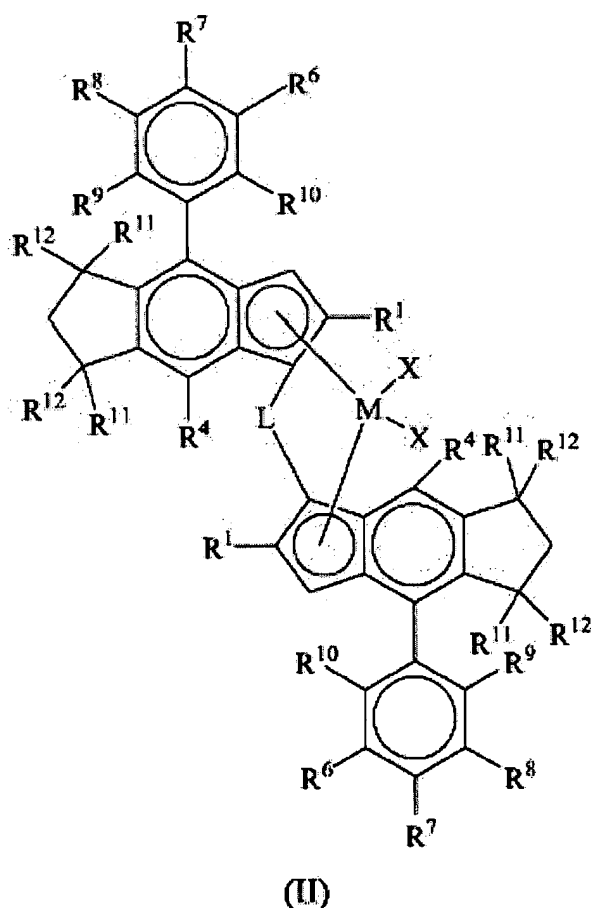
Na porção de fórmula (Wc), numa forma preferida de realização, Z^6 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{16} ; preferencialmente é um átomo de enxofre ou um grupo NR^{16} ; em que R^{16} é preferencialmente um radical C_1 - C_{40} ; mais preferencialmente Z^6 é um átomo de enxofre;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

Exemplos de compostos tendo a fórmula (I) são como segue:



- $\text{Me}_2\text{Si}[6\text{-Me-4-(4-bifenil)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il}]_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}[1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-(4-tBuPh)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il}]_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}[2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il}]_2\text{ZrCl}_2$,
5 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1H-ciclopenta}[b]\text{naftalen-1-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1H-ciclopenta}[b]\text{naftalen-1-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5,6,7,8-tetrahidro-1H-ciclopenta}[b]\text{naftalen-1-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Ph-5H-1-tia-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-5H-1-tia-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$,
10 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(4-tBuPh)-5H-1-tia-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-tBuPh)-5H-1-tia-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-1,5,6,7,8,9-hexahidrociclopenta}[f]\text{inden-1-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(2-benzotiofenil)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(2-(5-metiltiofenil))-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$,
15 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(2-(5-metilfuril))-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(4-piridil)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il})_2\text{ZrCl}_2$, e seus derivados dimetila correspondentes.

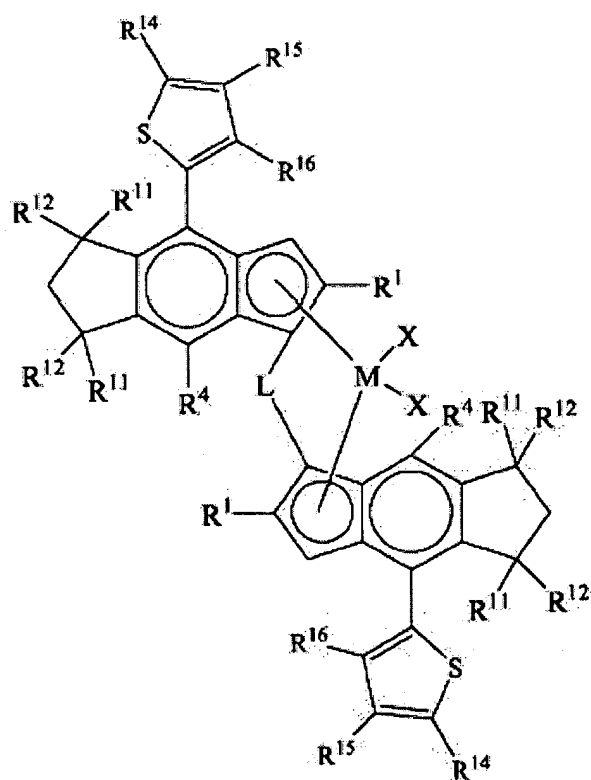
Uma classe preferida dos compostos de fórmula (I) é representada pela fórmula (II):



em que M, L, X, R¹, R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ e R¹⁰ tem o significado relatado acima e R¹¹ e R¹², iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarboneto C₁-C₄₀ opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente R¹¹ e R¹² são átomos de hidrogênio ou radicais lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; mais preferencialmente, R¹¹ e R¹² são átomos de hidrogênio ou radicais alquila C₁-C₁₀ tais como radicais metila ou etila.

Uma classe preferida adicional de compostos de fórmula (I)

tem fórmula (IIa)



(IIa)

em que M, L, X, R¹, R⁴, R¹¹, R¹², R¹⁴, R¹⁵ e R¹⁶ tem o significado relatado acima.

Nos compostos metallocenos objeto do presente invento as duas porções ciclopentadienila têm os mesmos padrões de substituição. Isto significa que as duas porções indenila ligadas ao átomo central de metal são substituídas da mesma forma, ou, em outras palavras, os substituintes R¹, R², R³, R⁴ e W são os mesmos em cada porção indenila. Preferencialmente, os compostos de fórmula (I) têm simetria C₂. As classes de simetria de metallocenos podem ser encontradas em Resconi et al., Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, No 4, 1263 e nas referências lá citadas.

Preferencialmente, os compostos metallocenos objeto do

presente invento estão na forma racêmica (*rac*).

Um outro objetivo do presente invento é um sistema catalítico para a polimerização de olefina obtenível pelo contato de:

- a) um composto metalloceno de fórmula (I);
- 5 b) pelo menos um alumoxano ou um composto capaz de formar um cátion alquilmetalloceno; e
- c) opcionalmente um composto organoalumínio.

Preferencialmente, os compostos metallocenos têm fórmula (II) ou (IIa).

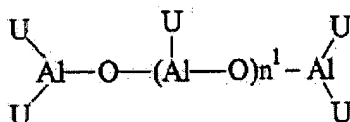
Os alumoxanos usados como componente b) no sistema catalítico de acordo com o presente invento podem ser obtidos reagindo água com um composto organoalumínio de fórmula H_jAlU_{3-j} ou $H_jAl_2U_{6-j}$, em que os substituintes U, iguais ou diferentes, são átomos de hidrogênio, átomos de halogênio, radicais alquila C_1-C_{20} , cicloalquila C_3-C_{20} , arila C_6-C_{20} , alquilarila C_7-C_{20} ou arilalquila C_7-C_{20} , opcionalmente contendo átomos de silício ou de germânio, com a condição de que pelo menos um U seja diferente de halogênio, e j varia de 0 a 1, sendo também um número não inteiro. Nesta reação, a razão molar de Al/água é preferencialmente compreendida entre 1:1 e 100:1.

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



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

Em particular, alumoxanos de fórmula:



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



podem ser usados no caso de compostos cíclicos, em que n^2 é um inteiro de 2 a 40 e os

substituintes U são definidos como acima.

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

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

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

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

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

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

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

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

tetra(fenil)borato de trietilamônio,
 tetra(fenil)borato de tributilamônio,
 tetra(tolil)borato de tributilamônio,
 tetra(pentafluorofenil)borato de tributilamônio,
 tetra(pentafluorofenil)aluminato de tributilamônio,
 tetra(dimetilfenil)borato de tripropilamônio,
 tetra(trifluorometilfenil)borato de tributilamônio,
 tetra(4-fluorofenil)borato de tributilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbenzilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilhexilamônio,
 tetra(fenil)borato de N,N-dimetilanilínio,
 tetra(fenil)borato de N,N-dietilanilínio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de N,N-dimetilanilínio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbenzilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilhexilamônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(propil)amônio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(ciclohexil)amônio,
 tetraquis(fenil)borato de trifenilfosfínio,
 tetraquis(fenil)borato de trietilfosfínio,

tetraquis(fenil)borato de difenilfosfínio,
 tetraquis(fenil)borato de tri(metilfenil)fosfínio,
 tetraquis(fenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfínio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbênio,
 5 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbênio,
 tetraquis(fenil)aluminato de trifenilcarbênio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de ferrocênio,
 tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de ferrocênio,
 tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbênio, e
 10 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio.

Os compostos orgânicos de alumínio usados como composto c) são aqueles de fórmula H_iAlU_{3-j} ou $H_iAl_2U_{6-j}$, como descrito acima.

Os catalisadores de acordo com o presente invento também podem ser suportados em um suporte inerte. Isto é alcançado depositando-se o
 15 composto metaloceno a) ou o produto da reação deste com o componente b), ou o componente b) e então o composto metaloceno a), sobre um suporte inerte. O suporte pode ser um sólido poroso tal como talco, uma folha de silicato, um óxido inorgânico ou um pó polimérico finamente dividido (p.ex., poliolefina). Os óxidos inorgânicos adequados podem ser encontrados dentre os óxidos de elementos dos grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 e
 20 16 da Tabela Periódica dos Elementos. Exemplos de óxidos preferidos como suporte incluem dióxido de silício, óxido de alumínio e também os óxidos misturados dos elementos cálcio, alumínio, silício, magnésio ou titânio e também as correspondentes misturas de óxidos, haletos de magnésio, copolímeros de estireno/divinilbenzeno, polietileno, ou polipropileno. Outros óxidos inorgânicos que podem ser usados sozinhos
 25 ou em combinação com os suportes óxidos preferidos mencionados acima são, por exemplo, MgO , ZrO_2 , TiO_2 ou B_2O_3 .

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

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

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

Os materiais de suporte usados têm preferencialmente uma

área de superfície na faixa de 10 a 1000 m²/g, um volume de poros na faixa de 0,1 a 5 mL/g e um tamanho médio de partícula de 1 a 500 µm. Dá-se preferência a suportes tendo uma área de superfície específica na faixa de 50 a 500 m²/g, um volume de poros na faixa de 0,5 a 3,5 mL/g e um tamanho médio de partícula na faixa de 5 a 350 µm. Dá-se preferência particular a suportes tendo área de superfície específica na faixa de 200 a 400 m²/g, um volume de poros na faixa de 0,8 a 3,0 mL/g e um tamanho médio de partícula de 10 a 100 µm.

O suporte inorgânico pode ser submetido a um tratamento térmico, p.ex. para remover a água adsorvida. Tal tratamento de secagem é geralmente executado a de 80 a 300°C, preferencialmente de 100 a 200°C, com a secagem de 100 a 200°C sendo preferencialmente realizada sob pressão reduzida e/ou com uma manta de gás inerte (p.ex. nitrogênio), ou o suporte inorgânico pode ser calcinado a de 200 a 1000°C para produzir a estrutura desejada do sólido e/ou estabelecer a concentração desejada de OH na superfície. O suporte também pode ser tratado quimicamente usando dissecantes comuns tais como alquilmetais, preferencialmente alquilalumínio, clorosilanos ou SiCl₄, ou ainda metilalumoxano. Os métodos de tratamento apropriados são descritos, por exemplo, no pedido de patente internacional WO 00/31090.

O material de suporte inorgânico também pode ser quimicamente modificado. Por exemplo, o tratamento de sílica gel com (NH₄)₂SiF₆ leva à fluoração da superfície da sílica gel, ou tratamento de sílica gel com silanos contendo grupos contendo nitrogênio, flúor ou enxofre leva à sílica gel de superfície correspondentemente modificada.

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

Portanto, um outro objetivo do presente invento é um sistema catalítico como descrito acima, compreendendo adicionalmente

d) um suporte inerte.

O sistema catalítico compreendendo o composto metalloceno de fórmula (I) pode ser usado para polimerizar olefinas, em particular α-

olefinas em altos rendimentos para obter polímeros com alto peso molecular. Portanto, um objetivo adicional do presente invento é um processo para preparar um polímero de α -olefina compreendendo contatar, sob condições de polimerização, uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$ em que A é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, na presença de um sistema catalítico como descrito acima.

Exemplos não limitativos de α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$ são: etileno, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1 e 4-metilpenteno-1, as α -olefinas preferidas sendo etileno, propileno e buteno-1.

Os compostos metallocenos de fórmula (I) objeto do presente invento são particularmente adequados para a homo- e copolimerização de propileno. De fato, o sistema catalítico baseado em metalloceno do presente invento quando usado para homo- ou copolimerizar propileno, é capaz de produzir polímeros tendo um alto peso molecular em altos rendimentos também em altas temperaturas, tornando assim possível usa-lo em instalações industriais que usam temperaturas de polimerização maiores que 50°C e que podem estar compreendidas entre 60 e 120°C .

Como dito acima, os compostos metallocenos de fórmula (I) são particularmente adequados para a copolimerização de propileno, portanto um objetivo adicional do presente invento é um processo para a preparação de copolímeros de propileno compreendendo a etapa de contatar, sob condições de polimerização, propileno com etileno ou uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, em que A^1 é um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, na presença do sistema catalítico descrito acima.

Exemplos de α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ são buteno-1, hexeno-1, octeno-1 e 4-metilpenteno-1, as olefinas preferidas sendo etileno e buteno-1; a α -olefina mais preferida é etileno.

O teor de unidades derivadas de α -olefinas no copolímero de propileno objeto do presente invento varia de 0,1 a 90% molar; preferencialmente, ele varia de 5% molar a 70% molar; mais preferencialmente, ele varia de 10% molar a 60% molar.

Os compostos metallocenos do presente invento também são particularmente adequados para a preparação de copolímeros de etileno com α -olefinas superiores, tais como propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1. Os copolímeros têm um teor de comonômero variando de 5 a 50% molar. É particularmente preferido o copolímero de etileno/buteno-1 tendo um teor de unidades derivadas de buteno-1 variando de 5 a 50% molar. Ditos copolímeros podem ser obtidos em altos rendimentos usando um processo em fase gasosa tal como um reator de leito fluidizado ou de leito agitado.

O processo para a polimerização de olefinas de acordo com o presente invento pode ser executado em lama ou em fase gasosa. O solvente

hidrocarboneto pode ser aromático tal como tolueno, ou alifático tal como propano, hexano, heptano ou isobutano.

A temperatura de polimerização está geralmente compreendida entre -100°C e $+200^{\circ}\text{C}$ e, particularmente entre 10°C e $+100^{\circ}\text{C}$. A pressão de polimerização está geralmente compreendida entre 0,5 e 100 bar.

Quanto menor a temperatura de polimerização, maiores são os pesos moleculares resultantes dos polímeros obtidos.

Os rendimentos de polimerização dependem da pureza do composto metalloceno. Os compostos metallocenos obtidos pelo processo de acordo com o presente invento podem portanto ser usados como tais ou podem ser submetidos a tratamentos de purificação.

Quando os compostos metallocenos do presente invento são usados como componente catalítico num processo de polimerização a atividade do sistema catalítico é fortemente ativada pela presença de hidrogênio. Esta característica é ainda mais importante se for considerado que o peso molecular do polímero obtido não é influenciado de forma considerável por meio desta adição, e ele permanece bem alto para uso industrial mesmo na presença de uma grande quantidade de hidrogênio. Assim, um outro objetivo do presente invento é um processo para preparar um polímero α -olefínico compreendendo contatar sob condições de polimerização uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$ em que A é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ na presença de um sistema catalítico como descrito acima em que a reação de polimerização é executada na presença de hidrogênio. Preferencialmente, a quantidade de hidrogênio varia de 0,5 NL (litro normal) a 10 NL; ainda mais preferencialmente, ela varia de 4,5 NL a 8 NL.

Em vista do comportamento ótimo dos compostos metallocenos de fórmula (I) quando usados para a homo- e copolimerização de propileno, o sistema catalítico baseado nos compostos metallocenos objeto do presente invento pode ser usado em um processo multietapas para preparar copolímeros heterofásicos de propileno. Portanto, um outro objetivo do presente invento é um processo de polimerização multietapas compreendendo as seguintes etapas:

- a) polimerizar propileno com opcionalmente etileno ou uma ou mais olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, em que A^1 é um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, na presença de um sistema catalítico descrito acima;
- b) contatar, sob condições de polimerização, propileno com etileno ou uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, e opcionalmente com um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional;

desde que o polímero produzido na etapa a) seja diferente do copolímero produzido na etapa b) para quantidade de unidades derivadas de comonomero ou estrutura de

unidades derivadas de comonômero; em que a quantidade de polímero obtida na etapa a) varia de 2 a 98% em peso do polímero obtido no processo global e a quantidade de polímero obtida na etapa b) varia de 98 a 2% em peso do polímero obtido no processo global.

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

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

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

20 Preferencialmente, o meio de polimerização é propileno líquido. Ele pode conter opcionalmente quantidades menores (de até 20% em peso, preferencialmente de até 10% em peso, mais preferencialmente de até 5% em peso) de um solvente hidrocarboneto inerte ou de etileno ou de um ou mais comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$.

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

O polímero de propileno obtido na etapa a) é um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno contendo até 20% molar, preferencialmente de 0,1 a 10% molar, mais preferencialmente de 1 a 5% molar de unidades derivadas de etileno ou de uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$. Os
35 comonômeros preferidos são etileno ou buteno-1. Preferencialmente, na etapa a) é produzido um homopolímero de propileno.

O teor de polímero obtido na etapa a) varia preferencialmente de 5 a 90% em peso do polímero produzido no processo global, mais

preferencialmente varia de 10 a 70% em peso e ainda mais preferencialmente de 25 a 65% em peso do polímero total produzido no processo global.

A etapa b) pode ser executada em fase líquida, em que o meio de polimerização pode ser um solvente hidrocarboneto inerte ou o meio de polimerização pode ser propileno líquido opcionalmente na presença de um solvente hidrocarboneto inerte, e de etileno ou um ou mais comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, ou a etapa a) pode ser executada em fase gasosa. Preferencialmente, a etapa b) é executada em fase gasosa, preferencialmente em um reator de leito fluidizado ou agitado. A temperatura de polimerização geralmente está compreendida entre -100°C e $+200^\circ\text{C}$, e preferencialmente, entre 10°C e $+90^\circ\text{C}$. A pressão de polimerização geralmente está compreendida entre 0,5 e 100 bar.

Na etapa b) é produzido um copolímero de propileno contendo de 5 a 90% molar, preferencialmente de 10 a 50% molar, mais preferencialmente de 15 a 30% molar de unidades derivadas de etileno ou de uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$. Exemplos de comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ que podem ser usados na etapa b) do presente invento são: buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4,6-dimetilhepteno-1, deceno-1, dodeceno-1, tetradeceno-1, hexadeceno-1, octadeceno-1 e eicoseno-1. Os comonômeros preferidos são etileno ou buteno-1.

O teor de polímero obtido na etapa b) varia preferencialmente de 10 a 95% em peso do polímero produzido no processo global, preferencialmente varia de 30 a 90% em peso e mais preferencialmente de 35 a 75% em peso.

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

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

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

Quando presentes, os dienos não conjugados são preferencialmente incorporados no polímero numa quantidade de 0,1% a cerca de 20% molar, preferencialmente de 0,5% a 15% molar, e mais preferencialmente de 0,5 a 7% molar. Se desejado, mais de um dieno pode ser incorporado simultaneamente, por exemplo HD e ENB, com a incorporação total de dieno dentro dos limites especificados acima.

Um outro processo de polimerização multi-estágios compreende as seguintes etapas:

a1) polimerizar propileno com opcionalmente etileno ou uma ou mais olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, em que A^1 é um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, na presença de um sistema catalítico descrito acima;

b1) contatar, sob condições de polimerização, etileno com propileno ou uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, e opcionalmente com um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional;

desde que o polímero produzido na etapa a1) seja diferente do copolímero produzido na etapa b1) para quantidade de unidades derivadas de comonômero ou estrutura de unidades derivadas de comonômero;

em que a quantidade de polímero obtida na etapa a1) varia de 2 a 98% em peso do polímero obtido no processo global e a quantidade de polímero obtida na etapa b1) varia de 98 a 2% em peso do polímero obtido no processo global.

Preferencialmente, a etapa a1) compreende adicionalmente uma etapa de prepolimerização a1-1).

A etapa de prepolimerização a1-1) pode ser executada contatando o sistema catalítico descrito acima com uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$ em que A é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; preferencialmente dita α -olefina é propileno ou etileno a uma temperatura variando de -20 a 70°C , a fim de obter um sistema catalítico prepolimerizado contendo preferencialmente de 5 a 500 g de polímero por grama de sistema catalítico.

A etapa a1) do presente invento pode ser executada em fase líquida, em que o meio de polimerização pode ser um solvente hidrocarboneto inerte ou o meio de polimerização pode ser propileno líquido opcionalmente na presença de um solvente hidrocarboneto inerte, e de etileno ou um ou mais comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, ou a etapa a1) pode ser executada em fase gasosa. Dito solvente

hidrocarboneto pode ser aromático (tal como tolueno) ou alifático (tal como propano, hexano, heptano, isobutano, ciclohexano e 2,2,4-trimetilpentano).

Preferencialmente, o meio de polimerização é propileno líquido. Ele pode conter opcionalmente quantidades menores (de até 20% em peso, preferencialmente de até 10% em peso, mais preferencialmente de até 5% em peso) de um solvente hidrocarboneto inerte ou de etileno ou de um ou mais comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$.

A etapa a1) pode ser executada na presença de hidrogênio. A quantidade de hidrogênio durante a reação de polimerização é preferencialmente de mais de 1 ppm; mais preferencialmente, é de 5 a 2000 ppm; ainda mais preferencialmente, de 6 a 500 ppm com relação ao propileno presente no reator. O hidrogênio pode ser adicionado no início da reação de polimerização ou pode ser adicionado num estágio posterior, após a etapa de prepolimerização ter sido executada.

O polímero de propileno obtido na etapa a1) é um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno contendo até 20% molar, preferencialmente de 0,1 a 10% molar, mais preferencialmente de 1 a 5% molar de unidades derivadas de etileno ou de uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$. Os comonômeros preferidos são etileno ou buteno-1. Preferencialmente, na etapa a1) é produzido um homopolímero de propileno.

O teor de polímero obtido na etapa a1) varia preferencialmente de 5 a 90% em peso do polímero produzido no processo global, mais preferencialmente varia de 10 a 70% em peso e ainda mais preferencialmente de 25 a 65% em peso do polímero total produzido no processo global.

A etapa b1) pode ser executada em fase líquida, em que o meio de polimerização pode ser um solvente hidrocarboneto inerte ou o meio de polimerização pode ser um monômero líquido tal como etileno, propileno ou um ou mais comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ opcionalmente na presença de um solvente hidrocarboneto inerte, ou a etapa b1) pode ser executada em fase gasosa. Preferencialmente, a etapa b1) é executada em fase gasosa, preferencialmente em um reator de leito fluidizado ou agitado. A temperatura de polimerização geralmente está compreendida entre -100°C e $+200^\circ\text{C}$, e preferencialmente, entre 10°C e $+90^\circ\text{C}$. A pressão de polimerização geralmente está compreendida entre 0,5 e 100 bar.

Na etapa b1) é produzido um copolímero de etileno contendo de 5 a 90% molar, preferencialmente de 10 a 50% molar, mais preferencialmente de 15 a 30% molar de unidades derivadas de propileno ou de uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$. Exemplos de comonômeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ que podem ser usados na etapa b1) do presente invento são: buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4,6-dimetilhepteno-1, deceno-1,

dodeceno-1, tetradeceno-1, hexadeceno-1, octadeceno-1 e eicoseno-1. Os comonômeros preferidos são propileno ou buteno-1.

O teor de polímero obtido na etapa b1) varia preferencialmente de 10 a 95% em peso do polímero produzido no processo global, preferencialmente varia de 30 a 90% em peso e mais preferencialmente de 35 a 75% em peso.

O polímero obtido na etapa b1) pode opcionalmente conter até 20% molar de um dieno não conjugado. Os dienos não conjugados podem ser dienos hidrocarbonetos de cadeia linear, cadeia ramificada ou de cadeia cíclica tendo de 6 a 20 átomos de carbono. Exemplos de dienos não conjugados adequados são:

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

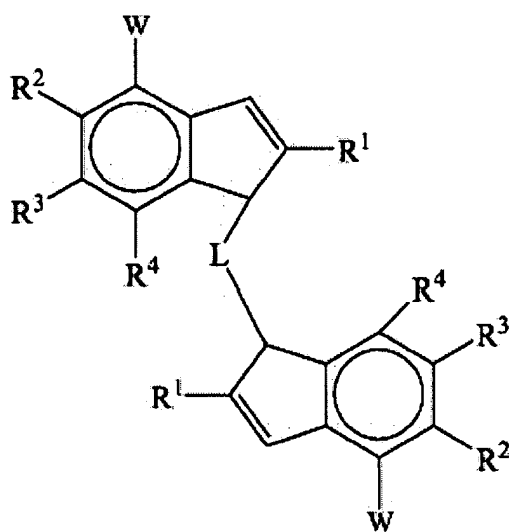
Os dienos preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metilideno-2-norborneno (MNB) e dicitopentadieno (DCPD). Os dienos particularmente preferidos são 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

Quando presentes, os dienos não conjugados são preferencialmente incorporados no polímero numa quantidade de 0,1% a cerca de 20% molar, preferencialmente de 0,5% a 15% molar, e mais preferencialmente de 0,5 a 7% molar. Se desejado, mais de um dieno pode ser incorporado simultaneamente, por exemplo HD e ENB, com a incorporação total de dieno dentro dos limites especificados acima.

Os processos de acordo com o presente invento podem ser executados em um reator ou em dois ou mais reatores em série.

Um objetivo adicional do presente invento é um ligante de fórmula (III)

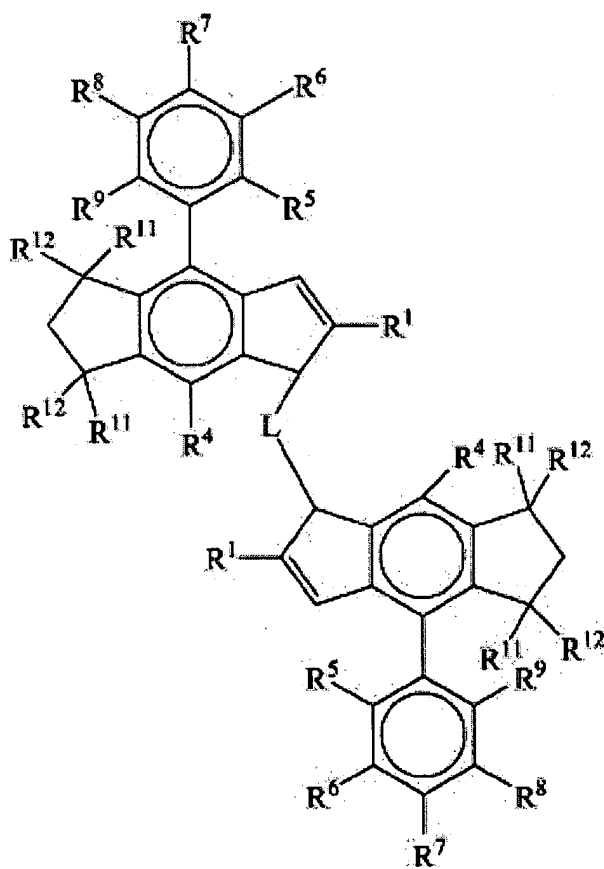




(III)

ou seus isômeros de dupla ligação, em que L, R¹, R², R³, R⁴ e W têm o significado relatado acima.

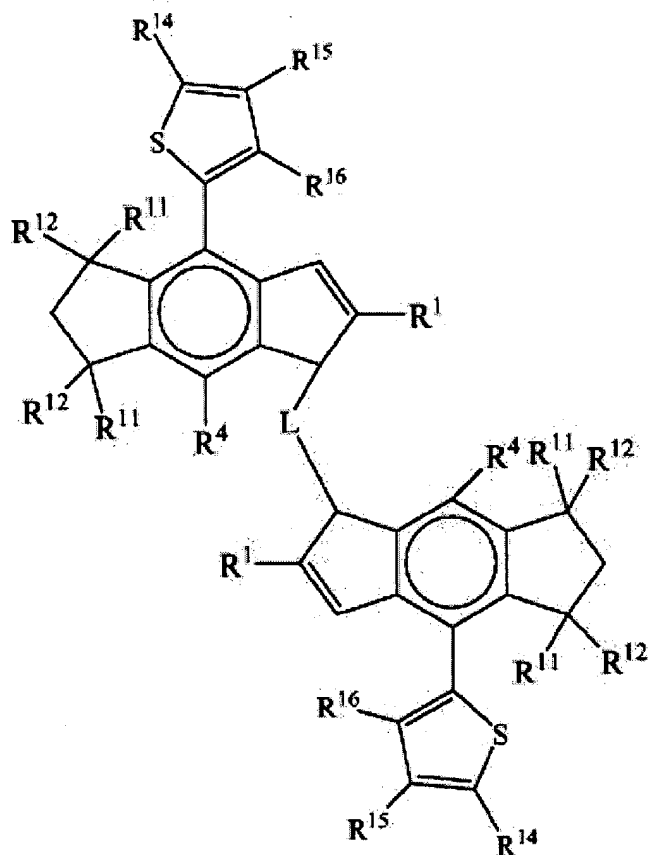
Os ligantes preferidos têm fórmula (IIIa)



(IIIa)

ou seus isômeros de dupla ligação, em que L, R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹¹ e R¹² têm o significado relatado acima.

Um outro ligante preferido têm fórmula (IIIb)

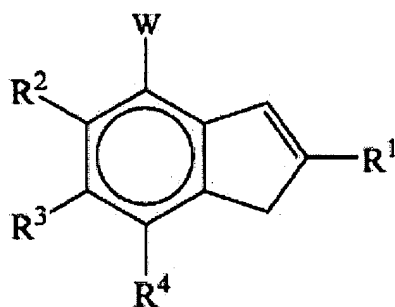


(IIIb)

ou seus isômeros de dupla ligação, em que L, R¹, R⁴, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹¹ e R¹² têm o significado relatado acima.

Os compostos metallocenos de fórmula (I) podem ser obtidos com um processo compreendendo as etapas de reagir o diânion com uma fonte adequada de metal de transição, tal como um tetrahaletto de metal, por exemplo tetracloreto de zircônio. O diânion pode ser obtido por exemplo pela desprotonação do ligante de fórmula (III), usando por exemplo um composto organolítico tal como butil- ou metil-lítio.

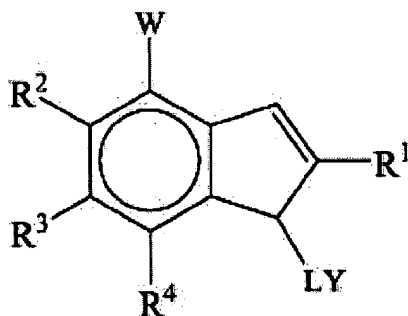
O ligante de fórmula (III) pode ser facilmente preparado a partir da porção ciclopentadienila de fórmula (IV)



(IV)

em que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e W têm os significados descritos acima com um processo que compreende as seguintes etapas:

- a) contatar o composto de fórmula (IV) e/ou seus isômeros de dupla ligação com uma base escolhida dentre T_jB , $TMgT^1$, hidreto de sódio e potássio, sódio e potássio metálicos; em que T, j, B e T^1 são definidos como acima, e em que a razão molar entre dita base e o composto de fórmula (IV) é de pelo menos 1:1; pode ser usado um excesso de dita base;
- b) contatar o composto aniônico obtido na etapa a) com um composto de fórmula LY_2 em que L é definido como acima e Y é cloro, bromo e iodo, preferencialmente Y é cloro ou bromo; para formar um composto de fórmula (IVa)



(IVa)

- c) contatar o composto de fórmula (IVa) com o derivado aniônico do composto de fórmula (IV) obtido como descrito na etapa a).

O processo descrito acima também pode ser executado em "um pote" reagindo uma quantidade calculada do composto de fórmula LY_2 com o derivado dianiônico formado na etapa a).

Os processos acima são preferencialmente executados em um solvente aprótico, seja ele polar ou apolar. Dito solvente aprótico é preferencialmente um hidrocarboneto aromático ou alifático, opcionalmente halogenado, ou um éter; mais preferencialmente, ele é escolhido dentre benzeno, tolueno, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, diclorometano, éter dietílico, tetrahidrofurano e suas misturas. O processo acima é executado numa temperatura variando de -100°C a $+80^\circ\text{C}$, mais

preferencialmente de -20°C a +70°C.

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

Exemplos

5

Caracterização geral

Viscosidade intrínseca (IV) em decahidronaftaleno

10

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

15

Viscosidade intrínseca (IV) em tetrahidronaftaleno

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

20

Fração solúvel em xileno a 25°C

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

25

Temperatura de fusão - Tm

As medidas calorimétricas foram realizadas usando um calorímetro de análise diferencial DSC Mettler. O instrumento foi calibrado com padrões de índio e de estanho. A amostra pesada (de 5 a 10 mg), foi vedada nas placas de alumínio, aquecida até 200°C e mantida nesta temperatura por um tempo longo o bastante (5 minutos) para permitir uma fusão completa de todos os cristallitos. Sucessivamente, após resfriamento a 20°C/min. até 0°C e ficando por 5 minutos a 0°C, a amostra foi aquecida até 200°C a uma taxa de 20°C/min. Nesta segunda etapa de aquecimento, a temperatura de pico foi assumida como a temperatura de fusão (Tm) e a área como a entalpia global de fusão (ΔH).

35

Cromatografia de permeação a gel

A cromatografia de permeação a gel (GPC) foi executada em 145°C em 1,2,3-triclorobenzeno usando um aparelho GPC 150C da empresa Waters.

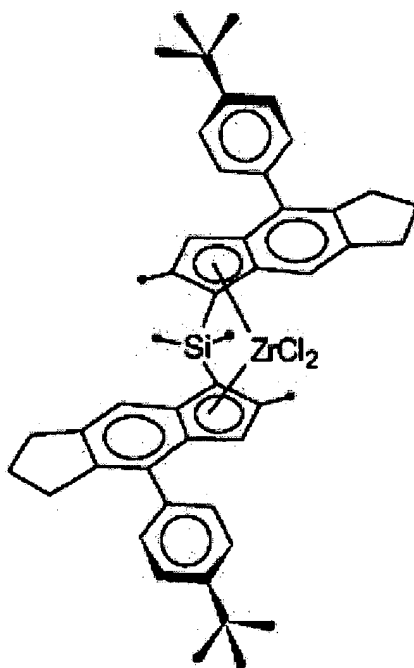
Os dados foram avaliados usando o software Win-GPC da empresa HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. A calibração das colunas foi executada por meio de padrões de polipropileno tendo massas molares de 100 a 107 g/mol. Foram determinadas as massas molares ponderais médias (Mw) e as massas molares numéricas médias (Mn) dos polímeros.

Compostos químicos e caracterização

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

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

Síntese de dicloreto de rac- μ -(bis-[η^5 -2-metil-4-(4-*t*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il]dimetilsilanodil) zircônio (IV). (A-1)



a) Síntese de dimetil[bis(2-metil-4-(4-*t*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)]silano

A solução de 6-metil-4-(4-*t*-butilfenil)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indaceno preparada como descrito no pedido de patente internacional PCT/EP2004/013827 (4,06 g, 13,4 mmol em Et₂O (50 mL)) foi resfriada até -40°C e *n*-BuLi em hexano (1,6 M, 8,57 mL, 13,7 mmol) foram adicionados. A mistura resultante foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente, foi agitada por 2 h, resfriada até -60°C, e foi adicionado CuCN (74 mg, 0,8 mmol). Após 15 min., foi adicionado SiMe₂Cl₂ (0,81 mL, 6,71 mmol). A mistura resultante foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente, foi agitada por 16 h. Foram adicionados H₂O (5 mL) e hexano (200 mL), a fase orgânica

foi separada, secada sobre MgSO_4 , passada através de sílica gel e evaporada. O resíduo foi secado em vácuo. O produto foi usado sem purificação.

RMN- ^1H (CDCl_3 , 20°C) δ : 7,60-7,30 {grupos de m, 10H, arila}; 6,72 (bs, 2H, $-\text{CH}=\text{}$); 3,87 (s); 3,86 (s) {2H, $>\text{CH}-$ }; 3,12-2,89 (m); 2,14 (m) {12H, $-\text{CH}_2-$ }; 2,33 (s); 2,27 (s) {6H, $\text{C}-\text{CH}_3$ }; 1,50 (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); -0,10 (bs, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

b) Síntese de dicloreto de μ -{bis- $[\eta^5$ -2-metil-4-(4-*t*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il]}dimetilsilanodiil} zircônio (IV). (A-1)

O dimetil[bis(2-metil-4-(4-*t*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)]silano obtido (4,65 g, 7,03 mmol) foi dissolvido em Et_2O (40 mL), resfriado a -40°C , e foi adicionado $n\text{-BuLi}$ (1,6 M em hexano, 9,23 mL, 14,8 mmol). A mistura de reação foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente, agitada por 3 h, e evaporada. O pó laranja-amarelo resultante foi suspenso em pentano (100 mL), resfriado até -60°C , e foi adicionado ZrCl_4 (1,73 g, 7,39 mmol). Após 5 min, foi adicionado Et_2O (1 mL). A mistura de reação foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente com agitação, agitada por mais 16 h e filtrada. O pó laranja-amarelo foi secado e foram adicionados DME (90 mL) e LiCl (0,2 g), e a mistura resultante foi posta em refluxo com agitação por 6 h. O solvente foi evaporado. A recristalização do resíduo a partir de Et_2O levou à forma racêmica de metaloceno. O rendimento foi de 0,84 g (29%).

RMN- ^1H (CD_2Cl_2 , 20°C) δ : 7,44 (bs, 10H, Ph); 6,62 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{}$); 2,98-2,70; 2,00-1,91 (grupo de m, 12H, $-\text{CH}_2-$); 2,19 (s, 6H, $\text{C}-\text{CH}_3$); 1,34 (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,30 (s, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$).

Dicloreto de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(*p*-*t*butilfenil)-indenil) zircônio (rac- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-*t*BuPh)Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) (C-1)

O dicloreto de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(*p*-*t*butilfenil)-indenil) zircônio (rac- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-*t*BuPh)Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) (C-1) foi preparado de acordo com o pedido de patente internacional WO 98/40331 (exemplo 65).

Preparação do sistema catalítico suportado

6,3 g de SiO_2 foram colocados num frasco de fundo redondo equipado com um agitador KPG e suspensos a 0°C em 30 mL de tolueno. Via um funil de gotejamento, 15,1 mL de MAO foram lentamente adicionados a 0°C . Após a adição, a suspensão foi deixada a aquecer até a temperatura ambiente (RT), e então foi agitada por 2 h. A mistura de reação foi posta num frasco de vidro agitado equipado com filtro (tamanho P3), onde o solvente foi filtrado. O resíduo foi suspenso em 20 mL de tolueno, agitado por 15 min. à temperatura ambiente, e filtrado. O suporte foi suspenso em 20 mL de tolueno e então levado até 80°C , e agitado por 30 min. nesta temperatura antes da filtragem a quente. Novamente, o suporte foi suspenso em 20 mL de tolueno e então levado até 80°C e agitado por 30 min. nesta temperatura antes da filtragem a quente. A MAO/sílica foi suspensa a 15°C em 20 mL de tolueno. Sob agitação, uma solução de 0,25

mmol (207 mg, 40 μ mol/g de suporte) do metalloceno indicado na tabela 1 em 2 mL de MAO e 2 mL de tolueno foi lentamente adicionado. A mistura de reação foi agitada por 1 h a 15°C, e após elevar a temperatura até 40°C, foi novamente agitada por 2 h. Então, ela foi filtrada. O sólido residual foi lavado 3 vezes a 60°C com 20 mL de tolueno cada uma (agitação: 3 x 30 min.). Após a última filtração, o produto de reação foi transferido com um pouco de tolueno para uma frita de vidro (tamanho P3) e filtrado novamente. O catalisador foi transferido após secagem à RT em alto vácuo até peso constante.

Exemplos de polimerização 1 e 2 (polimerização multi-etapas)

Etapa a)

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

Prepolimerização: 252 g de propileno foram alimentados à autoclave a 0°C. O sistema catalítico foi injetado no reator e o propileno foi prepolimerizado em 30°C por 5 min. No final desta etapa, a temperatura do reator foi elevada de 30 a 70°C (em 10 min.).

Durante o aumento da temperatura também foram alimentados 59 cm³ de H₂, correspondendo a 2,63 mmol de H₂.

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

Etapa b)

Etileno e propileno, numa razão molar de etileno (C2)/propileno (C3) + etileno (C2) de 0,3, foram alimentados ao reator até atingir uma pressão de 21 bar-g e então a temperatura foi elevada até 60°C e a mistura de etileno/propileno foi alimentada em pressão constante até que 232 g de monômeros fossem consumidos.

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

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

Os dados de polimerização são relatados na tabela 1.

TABELA 1

Ex.	Met	Etapa a) atividade kg _{PP} /g _{cat} /h	Etapa b) atividade kg _{EPR} /g _{cat} /h	C2 _{EPR} % peso	X.S. % peso	I.V. xs dL/g THN	Tm °C
1	A-1	4,4	6,4	26,3	70,7	2,55	153,2
2*	C-1	2,5	2,3	21,0	65,9	0,71	152,0

* comparativo; EPR: polímero de etileno-propileno; as atividades se referem ao catalisador como um todo, i.e., metalloceno + MAO + sílica

Exemplo de polimerização 4 (polimerização multi-etapas)

Etapa a)

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

Prepolimerização: 134 g de propileno foram alimentados à autoclave a 0°C. O sistema catalítico foi injetado no reator e o propileno foi prepolimerizado em 30°C por 5 min. No final desta etapa, a temperatura do reator foi elevada de 30 a 80°C (em 10 min.).

Polimerização de propileno em fase gasosa: esta etapa foi executada à pressão de 21 bar-g e 80°C até que o 70 g de propileno fossem consumidos, e a pressão dentro do reator começasse a diminuir. Quando esta etapa se completou, o tempo de polimerização da matriz de PP foi registrado e a pressão foi liberada até 0,1 bar-g de propileno; ao mesmo tempo, a temperatura diminuiu para 30°C.

Etapa b)

Nos exemplos de 4 a 6, o procedimento usado nos exemplos de 1 a 3 foi repetido exceto que a razão molar de etileno propileno alimentado (etileno (C2)/propileno (C3) + etileno (C2)) foi de 0,2 e a polimerização na etapa b) foi parada quando 232 g de monômeros fossem consumidos. Os resultados são relatados na tabela 2.

TABELA 2

Ex.	Met	Etapa a) atividade kg _{PP} /g _{cat} /h	Etapa b) atividade kg _{EPR} /g _{cat} /h	C2 _{EPR} % peso	X.S. % peso	I.V. xs dL/g THN	Tm °C
4	A-1	0,5	3,6	14,2	79	2,83	154

* comparativo

EPR: polímero de etileno-propileno.

A partir da tabela 1, resulta claramente que a atividade de

polimerização do sistema catalítico com base no composto metalloceno do presente invento mostra uma atividade superior àquela do composto metalloceno tendo a estrutura mais próxima, tanto na polimerização de etileno como na copolimerização de propileno/etileno. Além disso, o peso molecular do copolímero de propileno obtido com o metalloceno do presente invento é consideravelmente mais alto.

Exemplo 6 homopolimerização de propileno

Preparação do sistema catalítico

0,206 mmol de um dicloreto de metalloceno (A-1) foram adicionados à temperatura ambiente a 4,33 mmol de MAO (solução 30% em tolueno, de Albermarle). A solução foi deixada de um dia para o outro à temperatura ambiente e foi subsequente diluída com 10,9 mL de tolueno. A solução diluída foi cuidadosamente adicionada a 10 g de sílica (Sylopol 948, calcinado a 600°C, da empresa Grace). Deu-se atenção particular à solução colorida sendo uniformemente distribuídas sobre o material de suporte. Após 10 min., o frasco contendo a suspensão de catalisador foi conectado a uma linha de vácuo e secado até que o conteúdo de material volátil tivesse sido reduzido a menos de 5% em peso.

Homopolimerização de propileno

As homopolimerizações foram realizadas em um reator de 10 L carregado com 3,5 kg de propeno líquido. O reator foi tornado inerte por meio de nitrogênio antes de ser carregado. 8 mL de uma solução 20% em peso de trietilalumínio em Exxsol (da empresa Witco) foram introduzidos no reator e a mistura foi agitada a 30°C por 15 min. Uma suspensão do respectivo catalisador como indicado na tabela 3 em 20 mL de Exxsol foi introduzida no reator. A temperatura do reator foi aumentada até 65°C e mantida nesta temperatura por 60 minutos. As polimerizações foram interrompidas pela ventilação do reator. Os polímeros foram secados de um dia para o outro sob pressão reduzida antes de serem analisados.

Os resultados de polimerização são relatados na tabela 3.

TABELA 3

Ex.	Met.	Quantidade de cat. (mg)	Atividade (kg/g _{cat} /h)	Mw (10 ³ g/mol)	Mw/Mn	Tm °C	X.S. %
1	A-1	608	1,7	1200	3,9	153,4	0,06

Exemplos de polimerização de 7 a 13 - copolimerização de propileno/etileno

Etapa a)

Uma autoclave de 11,7 L, previamente mantida de um dia para o outro sob fluxo de nitrogênio, foi adicionada com 8 mmol de triisobutilalumínio (TIBA) (como 20% p/p em Exxsol, 0,77 mol/L) como recuperador de reator. A autoclave foi preenchida com 550 g de propileno e 70 mg de hidrogênio.

Ainda à temperatura ambiente, o sistema catalítico obtido

como descrito acima (o metalloceno usado é o A-1, quantidades indicadas na tabela 4) foi injetado no reator usando mais 150 g de propileno líquido.

A temperatura foi aumentada para 40°C, em de 2 a 3 minutos, e o propileno foi polimerizado nesta temperatura por 5 minutos.

5 Etapa b)

No final da etapa de prepolimerização o monômero estava totalmente consumido. O reator foi preenchido com mistura de monômeros de etileno/propileno fresca e a temperatura foi aumentada até 60°C a fim de se alcançar a pressão de polimerização desejada (21 bar-g). Esta etapa precisou de cerca de 10 min.

10 Etapa c)

A mistura de etileno/propileno foi alimentada em pressão constante por 60 minutos. Então o reator foi ventilado e resfriado até a temperatura ambiente; assim, a reação foi parada. O polímero foi coletado e secado em pressão reduzida e 60°C.

15 O polímero resultante foi submetido à extração com xileno a 25°C de acordo com o procedimento descrito acima. A fração de polímero solúvel em xileno a 25°C foi considerada como a quantidade de copolímeros de etileno-propileno produzida no processo. Os dados de polimerização são relatados na tabela 4.

TABELA 4

Ex.	A-1 mg	Razão molar Al/Zr	C3 alimentado [g]	C2 alimentado % p	Atividade [kg/g _{zr} /h]	C2 % p	I.V. dL/g
7	1,1	285	703	45	5979	43,6	3,7
8	1,1	285	703	30	5576	32,0	3,8
9	1,2	285	699	73	1395	57,0	3,7
10	1,3	262	700	30	3311	21,8	3,7
11	1,0	262	698	61	2437	49,0	3,7
12	0,9	262	697	21	3135	15,3	3,8
13	0,9	262	698	13	1302	8,5	3,8

20 C3 = propileno; C2 = etileno.

Nos exemplos de 7 a 13 é mostrado que o peso molecular do polímero não se altera substancialmente com o aumento do teor de etileno.

Exemplos de polimerização de 14 a 24 - polimerização de propileno em lama com hidrogênio

25 O sistema catalítico foi preparado de acordo com o exemplo 6 acima usando A-1.

Homopolimerização de propileno.

As homopolimerizações foram realizadas em um reator de

- 10 L carregado com 3,5 kg de propeno líquido. O reator foi tornado inerte por meio de nitrogênio antes de ser carregado. 8 mL de uma solução 20% em peso de trietilalumínio em Exxsol (da empresa Witco) foram introduzidos no reator e a mistura foi agitada a 30°C por 15 min. Uma quantidade indicada na tabela 5 do sistema catalítico em 20 mL de Exxsol foi introduzida no reator. A temperatura do reator foi aumentada até 65°C e mantida nesta temperatura por 60 minutos. As polimerizações foram interrompidas pela ventilação do reator. Os polímeros foram secados de um dia para o outro sob pressão reduzida antes de serem analisados.

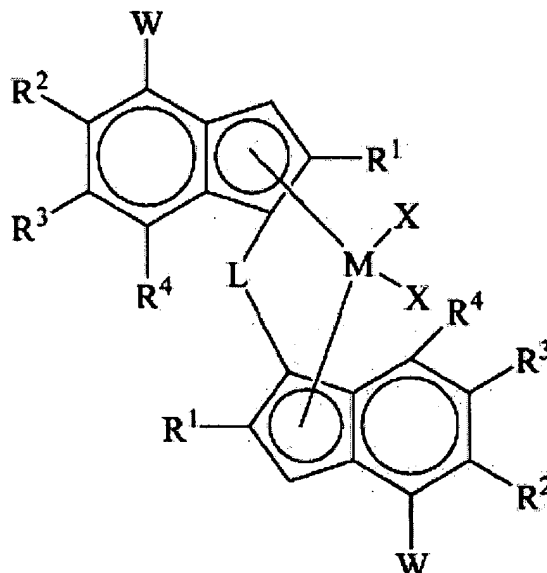
TABELA 5

Exemplo	catalisador [mg]	H ₂ [NL]	Atividade [kg/g _{zr} /h]	I.V. calc THN [g/dL]
14	78,9	5	22068	3
15	80,9	2,5	10325	3,7
16	81,9	1,2	4345	4,6
17	78,9	5	22926	2,3
18	62,6	7	17945	1,8

- 10 Na tabela 5 é mostrado que os compostos metallocenos objeto do presente invento aumentam sua atividade de forma considerável quando é adicionado hidrogênio, mas ao mesmo tempo o peso molecular do polímero obtido ainda está num nível industrial aplicável.

Reivindicações

1. "Composto metaloceno em ponte", **caracterizado** pelo fato de ter fórmula (I)



em que

- 5 - M é um átomo de um metal de transição escolhido dentre aqueles pertencentes aos grupos 3, 4 ou aos grupos lantanídeos ou actinídeos da Tabela Periódica dos Elementos;
- X, iguais ou diferentes entre si, é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo R, OR, OR'O, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ ou PR₂, em que R é um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C₁-C₄₀, alcenila C₂-C₄₀, alcinila C₂-C₄₀, arila C₆-C₄₀, alquilarila C₇-C₄₀ ou arilalquila C₇-C₇₀; opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos; e R' é radical um alquilideno C₁-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀, arilalquilideno C₇-C₂₀;
- 10 - L é um grupo em ponte divalente escolhido dentre radicais alquilideno C₁-C₂₀, cicloalquilideno C₃-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀, arilalquilideno C₇-C₂₀, opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos, ou é um radical sililideno contendo até 5 átomos de silício;
- 15 - R¹ é um radical hidrocarboneto C₁-C₄₀ linear opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos, tal como um radical metila ou etila ou um radical α-ramificado arila ou arilalquila contendo de 2 a 20 átomos de carbono opcionalmente contendo átomos de O, N, S, P e Se;
- 20 - R² e R³ são parte de um anel de 4 a 7 membros condensado ao anel benzeno da porção indenila; a valência de cada átomo que forma dito anel sendo substituída com
- 25

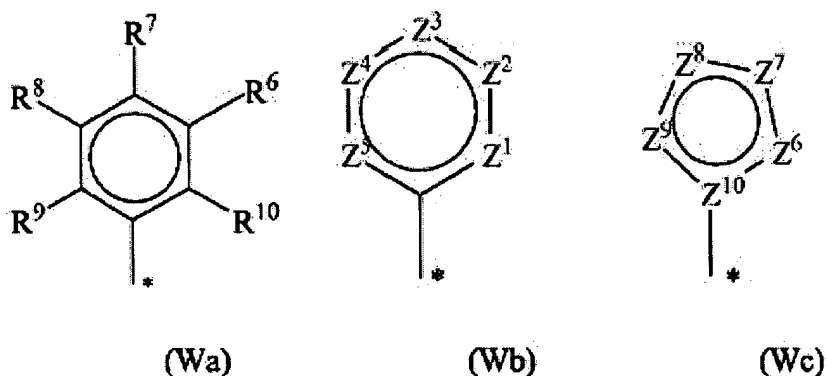
radicais R^{18} , em que R^{18} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbonetos C_1-C_{40} ;

- R^4 é um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos;
- W é um anel aromático de 5 ou 6 membros que pode conter heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos; a valência de cada átomo de dito anel é substituída com átomos de hidrogênio ou pode ser opcionalmente substituída com grupos R^5 , em que R^5 , iguais ou diferentes entre si, são radicais hidrocarbonetos C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos.

2. "Composto", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que M é zircônio, titânio ou háfnio; X é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo OR'O ou R; L é $Si(R^{11})_2$ em que R^{11} é um radical linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, alquila C_1-C_{40} , alcenila C_2-C_{40} , alcinila C_2-C_{40} , arila C_6-C_{40} , alquilarila C_7-C_{40} ou arilalquila C_7-C_{70} ; R^1 é um radical alquila C_1-C_{10} linear.

3. "Composto", de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato que R^2 e R^3 são parte de um anel de 5 ou 6 membros condensado ao anel benzeno da porção indenila; dito anel sendo substituído com radicais R^{18} em que R^{18} é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{20} linear ou ramificado; R^4 é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila C_1-C_{10} ou arila C_6-C_{40} .

4. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato que W é escolhido dentre o grupo compreendendo as seguintes porções de fórmulas (Wa), (Wb) e (Wc):



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

- R^6 , R^7 , R^8 , R^9 e R^{10} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarboneto C_1-C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos;

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

5. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wa) e R^7 é um radical alquila C_1 - C_{40} , e R^{10} , R^6 , R^8 e R^9 são átomos de hidrogênio.

20 6. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wa) e R^{10} e R^8 são radicais alquila C_1 - C_{40} , e R^6 , R^7 e R^9 são átomos de hidrogênio.

25 7. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wa) e R^6 , R^7 e R^8 são radicais alquila C_1 - C_{40} , e R^{10} e R^9 são átomos de hidrogênio.

8. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wa) e R^{10} , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são átomos de hidrogênio.

30 9. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 8, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wb) e Z^1 é um átomo de nitrogênio e Z^2 , Z^3 , Z^4 e Z^5 são respectivamente CR^6 , CR^7 , CR^8 e CR^9 , em que os significados de R^6 , R^7 , R^8 e R^9 são definidos nas reivindicações de 1 a 8.

35 10. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 8, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wb) e Z^3 é um átomo de nitrogênio e Z^1 , Z^2 , Z^4 e Z^5 são respectivamente CR^{10} , CR^6 , CR^8 e CR^9 , em que os significados de R^{10} , R^6 , R^8 e R^9 são definidos nas reivindicações de 1 a 8.

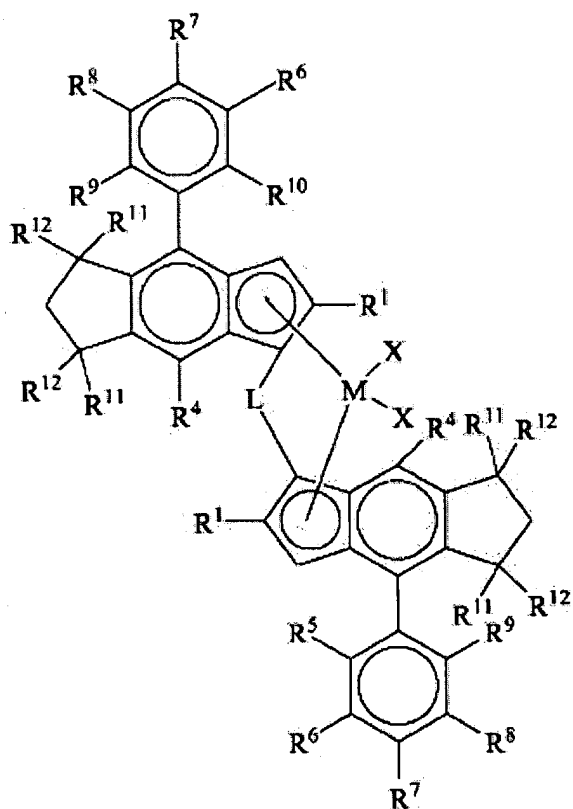
11. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 8, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wb) e Z^2 é um átomo de nitrogênio e Z^1 , Z^3 ,

Z^4 e Z^5 são respectivamente CR^{10} , CR^7 , CR^8 e CR^9 , em que os significados de R^{10} , R^7 , R^8 e R^9 são definidos nas reivindicações de 1 a 8.

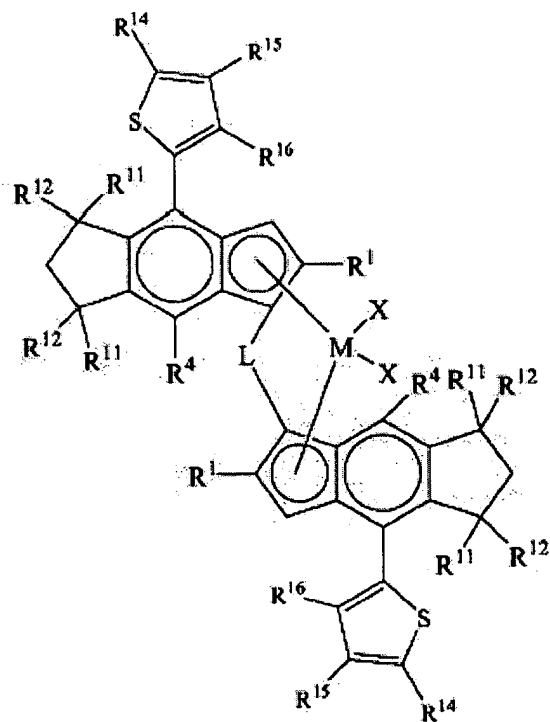
12. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo fato que W tem fórmula (Wc), Z^6 é um átomo de oxigênio, um átomo de enxofre, um grupo NR^{16} e Z^7 , Z^8 , Z^9 e Z^{10} são respectivamente grupos CR^{14} , CR^{15} , CR^{16} e um átomo de carbono, em que R^{14} é um radical alquila C_1 - C_{40} tal como metila ou etila; e R^{15} e R^{16} são átomos de hidrogênio.

13. "Composto", de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato que Z^6 é um átomo de oxigênio ou um átomo de enxofre.

14. "Composto", de acordo com as reivindicações de 1 a 13, **caracterizado** pelo fato de ter fórmula (II) ou (IIa)



(II)



(IIa)

em que M, L, X, R^1 , R^4 , R^{10} , R^6 , R^7 , R^8 , R^{14} , R^{15} , R^{16} e R^9 têm o significado relatado nas reivindicações de 1 a 7 e R^{11} e R^{12} , iguais ou diferentes entre si, são átomos de hidrogênio ou radicais hidrocarbonetos C_1 - C_{40} opcionalmente contendo heteroátomos pertencentes aos grupos de 13 a 17 da Tabela Periódica dos Elementos.

15. "Sistema catalítico para a polimerização de olefinas", **caracterizado** pelo fato de ser obtível contatando:

- um composto metalloceno de fórmula (I) como descrito nas reivindicações de 1 a 14;

- b) pelo menos um alumoxano ou um composto capaz de formar um cátion alquilmetaloceno; e
- c) opcionalmente um composto organoalumínio.

16. "Sistema catalítico", de acordo com a reivindicação 15,
caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender
 d) um suporte inerte.

17. "Processo para preparar um polímero de α -olefina",
caracterizado pelo fato de compreender contatar sob condições de polimerização uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$ em que A é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, na presença de um sistema catalítico como descrito nas reivindicações 9 e 10.

18. "Processo", de acordo com a reivindicação 17,
caracterizado pelo fato que as α -olefinas são etileno, propileno e buteno-1.

19. "Processo", de acordo com as reivindicações 17 ou 18,
caracterizado pelo fato de ser para a preparação de copolímeros de propileno compreendendo a etapa de contatar, sob condições de polimerização, propileno com uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, em que A^1 é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, na presença de um sistema catalítico como descrito nas reivindicações 9 e 10.

20. "Processo", de acordo com a reivindicação 19,
caracterizado pelo fato que a α -olefina é etileno ou buteno-1.

21. "Processo", de acordo com as reivindicações 13 ou 14,
caracterizado pelo fato de ser executado em lama ou em fase gasosa.

22. "Processo de polimerização multi-estágios",
caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

- a) polimerizar propileno com opcionalmente etileno ou uma ou mais olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, em que A^1 é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, na presença de um sistema catalítico como descrito nas reivindicações 9 e 10;
- b) contatar, sob condições de polimerização, propileno com etileno ou uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, e opcionalmente com um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional;

desde que o polímero produzido na etapa a) seja diferente do copolímero produzido na etapa b) para quantidade de unidades derivadas de comonômero ou estrutura de unidades derivadas de comonômero; em que a quantidade de polímero obtida na etapa a) varia de 2 a 98% em peso do polímero obtido no processo global e a quantidade de polímero obtida na etapa b) varia de 98 a 2% em peso do polímero obtido no processo global.

23. "Processo", de acordo com a reivindicação 22,
caracterizado pelo fato que a etapa a) compreende adicionalmente uma etapa de

prepolimerização a-1).

24. "Processo", de acordo com as reivindicações 22 ou 23, **caracterizado** pelo fato que na etapa a) é produzido homopolímero de propileno ou copolímero de propileno/etileno e na etapa b) é produzido um copolímero de propileno/etileno.

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

a1) polimerizar propileno com opcionalmente etileno ou uma ou mais olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, em que A^1 é hidrogênio ou um radical alquila $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, na presença de um sistema catalítico como descrito nas reivindicações 9 e 10;

b1) contatar, sob condições de polimerização, etileno com propileno ou uma ou mais α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, e opcionalmente com um dieno não conjugado, na presença do polímero obtido na etapa a) e opcionalmente na presença de um composto organoalumínio adicional;

desde que o polímero produzido na etapa a1) seja diferente do copolímero produzido na etapa b1) para quantidade de unidades derivadas de comonômero ou estrutura de unidades derivadas de comonômero; em que a quantidade de polímero obtida na etapa a1) varia de 2 a 98% em peso do polímero obtido no processo global e a quantidade de polímero obtida na etapa b1) varia de 98 a 2% em peso do polímero obtido no processo global.

26. "Processo", de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado** pelo fato que a etapa a1) compreende adicionalmente uma etapa de prepolimerização a1-1).

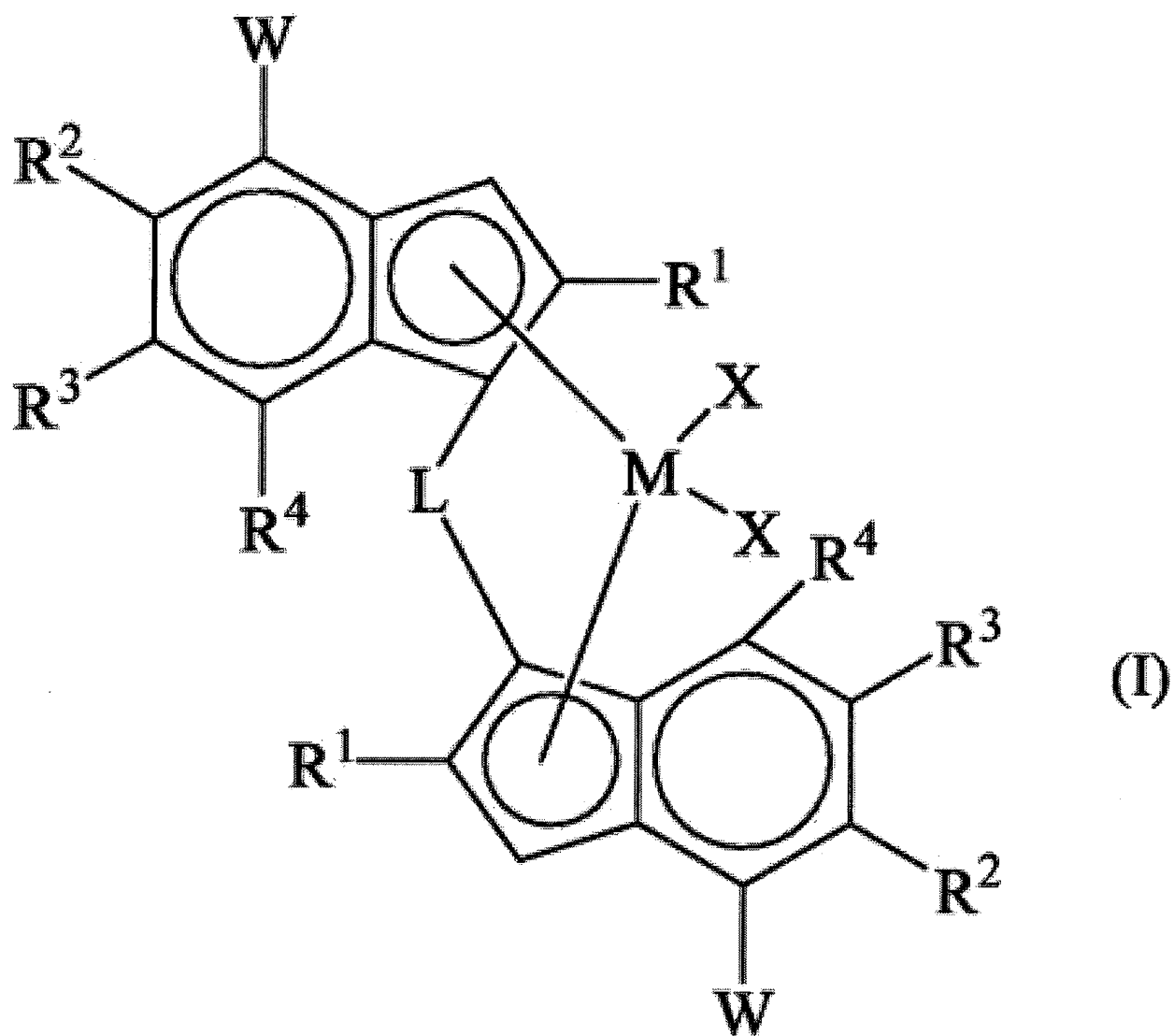
27. "Processo", de acordo com as reivindicações 25 ou 26, **caracterizado** pelo fato que na etapa a1) é produzido homopolímero de propileno ou copolímero de propileno/etileno e na etapa b1) é produzido um copolímero de etileno/buteno-1.

28. "Processo", de acordo com as reivindicações de 23 a 27, **caracterizado** pelo fato que o teor de polímero obtido na etapa a) ou etapa a1) varia de 5 a 90% em peso do polímero produzido no processo global.

29. "Processo", de acordo com as reivindicações de 23 a 28, **caracterizado** pelo fato que a etapa b) ou etapa b1) é executada em fase gasosa.

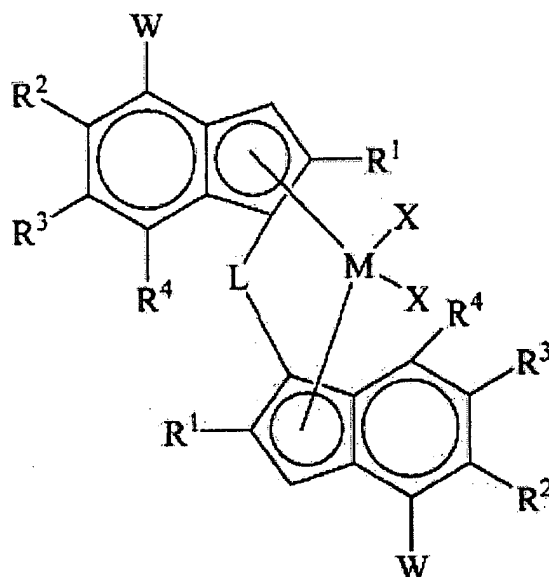
30. "Processo", de acordo com as reivindicações de 23 a 29, **caracterizado** pelo fato que a etapa a) ou etapa a1) é executada em fase gasosa ou em lama.

31. "Processo", de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de ser realizado na presença de hidrogênio.



Resumo

Compostos metallocenos. O presente invento se refere a um composto metalloceno em ponte de fórmula (I)



em que: M é um átomo de um metal de transição; X é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, ou um grupo baseado em hidrocarboneto; R¹ é um radical hidrocarboneto C₁-C₄₀; R² e R³ formam juntos um anel condensado de 3 a 7 membros; R⁴ é um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto e W é um anel aromático de 5 ou 6 membros.