



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

**(11) PI 0617042-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 14/09/2006**

**(45) Data de Concessão: 15/05/2018**

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO RAMIFICADO, PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO EM PSEUDO-BLOCO MULTI-RAMIFICADO E POLÍMERO EM PSEUDO-BLOCO RAMIFICADO

**(51) Int.Cl.:** C08F 297/08

**(30) Prioridade Unionista:** 15/09/2006 US 60/717,544

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

**(72) Inventor(es):** DANIEL J. ARRIOLA; EDMUND M. CARNAHAN; DAVID D. DEVORE; PHILLIP D. HUSTAD; BRIAN A. JAZDZEWSKI; ROGER L. KUHLMAN; FRANCIS J. TIMMERS; TIMOTHY T. WENZEL

"PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO RAMIFICADO, PROCESSO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO EM PSEUDO-BLOCO MULTI-RAMIFICADO E POLÍMERO EM PSEUDO-BLOCO RAMIFICADO"

Histórico da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para polimerizar um monômero ou misturas de dois ou mais monômeros, tais como misturas de etileno e de um ou mais comonômeros, para formar um produto de interpolímero tendo propriedades físicas exclusivas, a um processo para preparar tais interpolímeros, e aos produtos poliméricos resultantes. Em outro aspecto, a invenção refere-se aos artigos preparados a partir desses polímeros. Em certas concretizações, os polímeros da invenção compreendem duas ou mais regiões ou segmentos (blocos) e pelo menos um centro de ramificação, cada bloco sendo caracterizado por uma composição química geralmente uniforme. Esses copolímeros ramificados "em pseudo-bloco" e as misturas poliméricas compreendendo os mesmos são empregadas de forma proveitosa na preparação de artigos sólidos tais como moldagens, películas, folhas e objetos espumados através de moldagem, extrusão ou outros processos, e são úteis como componentes ou ingredientes em adesivos, laminados, misturas poliméricas, e outros usos finais. Os produtos resultantes são usados na fabricação de componentes para automóveis, tais como perfis, pára-choques e peças de acabamento; isolamento de cabos elétricos, e outras aplicações. Misturas poliméricas de acordo com a invenção com um ou mais polímeros naturais ou sintéticos podem também ser preparadas.

[0002] Sabe-se há muito tempo que os polímeros contendo uma estrutura tipo bloco possuem com freqüência propriedades

superiores em comparação com copolímeros aleatórios e misturas. Por exemplo, copolímeros de estireno e butadieno (SBS) em tribloco e as versões hidrogenadas dos mesmos (SEBS) possuem uma excelente combinação de resistência térmica e elasticidade. Outros copolímeros em bloco são também conhecidos no estado da técnica. Geralmente, os copolímeros em bloco conhecidos como elastômeros termoplásticos (TPE) possuem propriedades desejáveis devido à presença de segmentos em bloco elástoméricos ou "moles" conectando blocos "duros" cristalizáveis ou vítreos no mesmo polímero. A temperaturas até a temperatura de fusão ou temperatura de transição vítreia dos segmentos duros, os polímeros demonstram caráter elástomérico. A temperaturas mais elevadas, os polímeros tornam-se escoáveis, exibindo comportamento termoplástico. Métodos conhecidos para preparar copolímeros em bloco incluem polimerização aniónica e polimerização via radical livre controlada. Infelizmente, esses métodos para preparar copolímeros em bloco requerem adição seqüencial de monômero com polimerização para uma completude relativa e os tipos de monômeros que podem ser proveitosamente empregados em tais métodos são relativamente limitados. Por exemplo, na polimerização aniónica de estireno e butadieno para formar um copolímero em bloco tipo SBS, cada cadeia polimérica requer uma quantidade estequiométrica de iniciador e os polímeros resultantes possuem distribuição de peso molecular extremamente estreita,  $M_w/M_n$ , preferivelmente de 1,0 a 1,3. Ou seja, as extensões de bloco do polímero são substancialmente idênticas. Adicionalmente, os processos aniónicos e via radical livre são relativamente lentos, resultando em economia de processo insuficiente, não sendo

prontamente adaptados para a polimerização de  $\alpha$ -olefinas.

[0003] Os pesquisadores do estado da técnica afirmaram que certos catalisadores de polimerização por coordenação homogênea podem ser usados para preparar polímeros que possuam uma estrutura substancialmente similar à de bloco, suprimindo-se a transferência de cadeia durante a polimerização, por exemplo, conduzindo-se o processo de polimerização na ausência de um agente de transferência de cadeia e a uma temperatura suficientemente baixa, de forma que a transferência de cadeia através de eliminação de  $\beta$ -hidreto ou outros processos de transferência de cadeia sejam essencialmente eliminados. Sob essas circunstâncias, foi dito que a adição seqüencial de monômeros diferentes acoplados com alta conversão resulta na formação de polímeros com seqüências ou segmentos de teor de monômero diferente. Diversos exemplos de tais composições catalisadoras e processos são analisadas por Coates, Hustad, e Reinarts em Angew.Chem.Int.Ed. 41, 2236-2257 (2002) bem como US-A-2003/0114623.

[0004] Desvantajosamente, tais processos requerem adição seqüencial de monômero e resultam na produção de apenas uma cadeia polimérica por centro de catalisador ativo, o que limita a produtividade do catalisador. Além disso, a exigência de temperaturas de processo relativamente baixas, mas alta conversão aumenta os custos operacionais do processo, tornando-os inviáveis para implementação comercial. Além disso, o catalisador não pode ser otimizado para formação de cada respectivo tipo de polímero e, portanto, todo o processo resulta na produção de blocos ou segmentos poliméricos com eficiência e/ou qualidade inferior à máxima.

Por exemplo, a formação de uma determinada quantidade de polímero prematuramente terminado é geralmente inevitável, resultando na formação de misturas com propriedades inferiores de polímero.

[0005] O uso de certos compostos metálicos de alquila e outros compostos, tais como hidrogênio, como agentes de transferência de cadeia para interromper o crescimento da cadeia na polimerização de olefinas é bastante conhecido no estado da técnica. Além disso, sabe-se que o emprego de tais compostos, especialmente compostos de alquil alumínio, como varredores ou cocatalisadores em polimerizações de olefina. Em Macromolecules, 33, 9192-9199 (2000) o uso de certos compostos de trialquil alumínio como agentes de transferência de cadeia em combinação com certas composições de catalisador de zirconoceno acoplado resultou em misturas de polipropileno contendo pequenas quantidades de frações de polímero contendo segmentos de cadeia tanto isotáticos como atáticos. Em Liu e Rytter, Macromolecular Rapid Comm. 22, 952-956 (2001) e Bruaseth e Rytter, Macromolecules, 36, 3026-3034 (2003) misturas de etileno e 1-hexeno foram polimerizadas através de uma composição catalisadora contendo agente de transferência de cadeia de trimetil alumínio. Na última referência, os autores resumiram os estudos do estado da técnica da forma a seguir descritas (algumas citações foram omitidas):

[0006] "A mistura de dois metalocenos com comportamento de polimerização conhecido pode ser usada para controlar a microestrutura do polímero. Diversos estudos foram realizados sobre polimerização de eteno misturando-se dois metalocenos. As observações comuns foram que, ao se combinar catalisadores que separadamente geram polietileno com Mw diferente, pode-se

obter polietileno com MWD mais ampla e, em alguns casos, bimodal. [S]oares e Kim (*J.Polym.Sci.Part A: Polym.Chem.*, 38, 1408-1432 (2000)) desenvolveram um critério para testar a bimodalidade da MWD de polímeros preparados através de catalisadores duais de local único, conforme exemplificado através de copolimerização de eteno/1-hexeno das misturas Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> e Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/CGC (catalisador de geometria forçada) suportados sobre sílica. Heiland e Kaminsky (*Makromol Chem.*, 193, 601-610 (1992)) estudou uma mistura de Et-(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e o análogo de háfnio na copolimerização de eteno e 1-buteno.

[0007] Esses estudos não contém qualquer indicação sobre a interação entre os dois locais diferentes, por exemplo, através da readsorção de uma cadeia terminada no local alternativo. Tais relatórios foram emitidos, porém, para polimerização de propeno. Chien et al. (*J.Polym.Sci.Part A:Polym.Chem.*, 37, 2439-2445 (1999) *Makromol.* 30, 3447-3458 (1997)) estudou a polimerização de propeno através de catalisadores de zirconoceno binários homogêneos. Uma mistura de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno atático (a-PP) e uma fração em estereobloco (i-PP-b-a-PP) foi obtida com um sistema binário compreendendo um precursor isoespecífico e aespécífico com um borato e TIBA como cocatalisador. Ao utilizar uma mistura binária de zirconocenos isoespecíficos e sindioespecíficos, obteve-se uma mistura de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno sindiotáctico (s-PP) e uma fração em estereobloco (i-PP-b-s-PP). O mecanismo para a formação da fração em estereobloco foi proposto como envolvendo a troca de cadeias propagadoras entre os dois diferentes locais catalíticos diferentes. Przybyla e Fink

(Acta Polym. 50, 77-83 (1999)) utilizaram dois tipos diferentes de metallocenos (isoespecíficos e sindioespecíficos) suportados sobre a mesma sílica para polimerização de propeno. Relataram que, com um certo tipo de suporte de sílica, ocorreu a transferência de cadeia entre a espécie ativa no sistema catalisador e o PP esterobloco foi obtido. Lieber e Brintzinger (Macromol. 3, 9192-9199(2000)) propuseram uma explicação mais detalhada de como ocorre a transferência de uma cadeia polimérica crescente de um tipo de metalloceno para outro. Estudaram a polimerização de propeno através de misturas catalíticas de dois ansa-zircocenos diferentes. Os catalisadores diferentes foram primeiramente estudados individualmente com respeito à sua tendência à troca alquila-polimeriza com o ativador de alquil alumínio e então em pares com respeito à sua capacidade de produzir polímeros com uma estrutura em estereobloco. Relataram que a formação de polímeros em estereobloco através de uma mistura de catalisadores de zirconoceno com diferentes estereoseletividades é possível mediante uma troca de polimerila eficiente entre os centros catalíticos de Zr e os centros Al do co-catalisador.

[0008] Brusath e Rytter então descreveram suas próprias observações utilizando catalisadores de zirconoceno acoplados para polimerizar misturas de etileno/1-hexeno e relataram os efeitos da influência dos catalisadores de local duplo sobre a atividade de polimerização, incorporação de comonômero, e microestrutura do polímero utilizando cocatalisador de metilalumoxano.

[0009] A análise dos resultados anteriormente citados indicam que Rytter e seus colaboradores provavelmente

deixaram de utilizar combinações de catalisador, cocatalisador, e terceiros componentes que fossem capazes de readsorção da cadeia polimérica do agente de transferência de cadeia sobre os dois locais catalíticos ativos, ou seja, não obtiveram readsorção bidirecional. Embora indicando que a terminação de cadeia devido à presença de trimetil alumínio provavelmente ocorreu em relação ao polímero formado a partir do catalisador incorporando comonômero mínimo, e então que a troca de polimerila com sítio catalítico mais aberto seguido de polimerização contínua provavelmente tenha ocorrido, a evidência do fluxo invertido de ligantes poliméricos pareceu estar faltando na referência. De fato, num comunicado posterior, Rytter et al., *Polymer*, 45, 7853-7861 (2004), foi relatado que nenhuma transferência de cadeia entre os locais catalíticos efetivamente ocorreu nos experimentos anteriores. Polimerizações similares foram relatadas em WO98/34970.

[0010] Em USP's 6.380.341 e 6.169.151, afirmou-se que o uso de um catalisador de metaloceno "fluxional", ou seja, um metaloceno capaz de relativamente facilitar a conversão entre duas formas estereoisoméricas com características de polimerização diferentes, tais como relações de reatividade diferentes, resulta na produção de copolímeros olefínicos tendo uma estrutura "blockada". Desvantajosamente, os respectivos estereoisômeros de tais metalocenos geralmente não possuem diferença significativa nas propriedades de formação de polímero e são incapazes de formar segmentos de copolímero em bloco amorfos e altamente cristalinos, por exemplo, de uma dada mistura monomérica sob condições de reação fixadas. Além disso, uma vez que a relação relativa das duas formas "fluxionais" do catalisador não podem ser

modificada, não existe a possibilidade quando do uso de catalisadores "fluxionais" de se modificar a composição polimérica em bloco ou a relaçāo dos respectivos blocos.

[0011] Em JACS, 2004, 126, 10701-10712, Gibson et al., discutem os efeitos de "polimerização catalisada viva" sobre a distribuição de peso molecular. Os autores definem a polimerização catalisada viva desta forma:

"... se a transferência de cadeia para alumínio constituir o único mecanismo de transferência e a troca de cadeia polimérica crescente entre o metal de transição e os centros de alumínio for muito rápido e reversível, as cadeias poliméricas parecerão estar crescendo nos centros de alumínio. Isso pode ser razoavelmente descrito como uma reação de crescimento de cadeia catalisada sobre alumínio... Uma manifestação atraente deste tipo de reação de crescimento de cadeia é uma distribuição Poisson de pesos moleculares de produto, ao contrário da distribuição de Schulz-Flory que surge quando a transferência  $\beta$ -H acompanha a propagação."

[0012] Os autores relataram os resultados da homopolimerização catalisada viva de etileno utilizando um catalisador contendo ferro em combinação com  $ZnEt_2$ ,  $ZnMe_2$  ou  $Zn(i-Pr)_2$ . Alquilas homolépticos de alumínio, boro, estanho, lítio, magnésio e chumbo não induziram crescimento de cadeia catalisado. O uso de  $GaMe_3$ , como cocatalisador resultou na produção de um polímero com distribuição de peso molecular estreita. Porém, após análise de distribuição de produto dependente de tempo, os autores concluíram que essa reação era "não uma simples reação de crescimento de cadeia catalisada.". Processos similares empregando catalisadores

similares foram descritos em USP's 5.210.338, 5.276.220 e 6.444.867.

[0013] Colaboradores do estado da técnica apresentaram reivindicações para formar copolímeros em bloco utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta simples em reatores múltiplos dispostos em série. Exemplos de tais ensinamentos incluem USP's 3.970.719 e 4.039.632. Sabe-se agora que nenhuma formação substancial de copolímero em bloco ocorre sob essas condições de reação.

[0014] Sabe-se no estado da técnica que a presença de ramificação de cadeia longa (LCB) pode melhorar certas características do polímero, especialmente a processabilidade e a resistência de fundido. A presença de LCB num polímero é caracterizada pela ocorrência de porções polimérica de uma extensão maior do que a de qualquer resíduo de comonômero de olefina C<sub>3-8</sub> ligado à cadeia polimérica principal. Em técnicas do estado da técnica, a ramificação de cadeia longa pode ser gerada num polímero mediante incorporação de um macrônomo com terminação vinila (seja deliberadamente adicionado ou formado in situ durante uma polimerização, tal como através de eliminação de β-hidreto) pela ação do próprio catalisador de polimerização ou mediante o uso de um agente ligante. Esses métodos geralmente sofrem de incorporação incompleta do macrônomo com terminação vinila ou da porção ligante ao polímero, e/ou de falta de controle sobre a extensão de LCB para determinadas condições do processo.

[0015] Conseqüentemente, permanece a necessidade no estado da técnica de um processo de polimerização que seja capaz de preparar copolímeros com propriedades exclusivas num processo de alto rendimento adaptado para utilização comercial. Além

disso, seria desejável se fosse provido um processo melhorado para preparar polímeros, inclusive copolímeros de dois ou mais comonômeros, tais como etileno e um ou mais comonômeros, através do uso de um agente de translado polimerizável (PSA) para introduzir a ramificação, inclusive a ramificação de cadeia longa, nos copolímeros resultante, especialmente os copolímeros em pseudo-bloco. Seria também desejável prover um método para gerar quantidades controladas de ramificação de cadeia longa em polímeros olefínicos, especialmente copolímeros em pseudo-bloco, que não exigem a formação *in situ* de macromoléculas funcionalizadas de vinila. Além disso, seria desejável prover tal processo melhorado para preparar os produtos de copolímero ramificado anteriormente citado num processo de polimerização contínua.

#### Sumário da invenção

[0016] De acordo com a presente invenção, é agora provido um copolímero ramificado de pelo menos um monômero polimerizável por adição tendo morfologia exclusiva. Os polímeros da presente invenção são formados de maneira exclusiva mediante polimerização de um ou mais monômeros polimerizáveis por adição sob condições de polimerização por adição, um cocatalisador e um agente de translado polimerizável (PSA). Numa concretização preferida, o polímero resultante compreende blocos ou segmentos múltiplos de composição ou propriedades de polímero diferenciadas, especialmente blocos ou segmentos compreendendo diferentes níveis de incorporação de comonômero, numa estrutura polimérica ramificada. Devido ao fato de os blocos serem cataliticamente preparados, eles possuem uma estrutura química aleatória e são aleatoriamente montados na estrutura

de copolímero resultante. Conseqüentemente, os polímeros resultantes são designados "copolímeros em pseudo-bloco". Alguns desses copolímeros ramificados podem ser substancialmente lineares e possuem quantidades controláveis de ramificação de cadeia longa (devido à reincorporação de segmentos poliméricos anteriormente preparados) através da seleção de catalisador e condições de processo. De forma altamente preferível, os polímeros resultantes são multi-ramificados e possuem uma estrutura molecular tipo "pente". Adicionalmente, certos copolímeros da invenção podem possuir uma arquitetura de "ramificação sobre ramificação", onde alguma fração das ramificações de cadeia longa são, elas próprias, ramificadas. Em geral, os polímeros resultantes contém incidência reduzida de formação de polímero reticulado comprovado pela fração gel reduzida. Preferivelmente, os polímeros da invenção compreendem menos de 2 por cento de uma fração gel reticulada, mais preferivelmente menos de 1 por cento de fração gel reticulada, e o mais preferivelmente menos de 0,5 por cento de fração gel reticulada.

[0017] Uma vez que o polímero compreende pelo menos alguns segmentos poliméricos unidos por meio de um ou mais resíduos incorporados de um ou mais agentes de translado polimerizáveis levando à ramificação, ramificação múltipla, a composição polimérica resultante possui propriedades químicas e físicas exclusivas, se comparada com os copolímeros aleatórios ou misturas de polímeros da mesma composição química bruta e também se comparada com os copolímeros em pseudo-bloco com um agente de translado de cadeia desprovido de capacidade de ramificação. As vantagens de copolímeros em bloco ramificados da invenção sobre os copolímeros lineares

em pseudo-bloco podem incluir processabilidade melhorada e resistência de fundido mais elevada. Cada uma das ramificações resultantes da incorporação do agente de translado polimerizável é relativamente longa, ou seja, compreende duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas, preferivelmente de 2 a 100 e o mais preferivelmente de 3 a 20 unidades monoméricas polimerizadas, e idealmente cada ramificação também possui uma morfologia em pseudo-bloco.

[0018] Mais especificamente, a presente invenção inclui uma concretização onde é provido um processo e o copolímero ramificado resultante, dito processo compreendendo polimerizar um ou mais monômeros de olefina na presença de pelo menos um catalisador de polimerização olefínico e um PSA num reator de polimerização, causando assim a formação de um polímero que compreende ramificações múltiplas. Pelo menos algumas das ramificações são idealmente ramificações de cadeia longa formadas da polimerização de duas ou mais, mais preferivelmente de 2 a 100, e o mais preferivelmente de 3-20 unidades monoméricas. O polímero é ainda preferivelmente caracterizado pela presença de estrutura química em pseudo-bloco resultantes de polimerização de diferentes segmentos do polímero sob condições de processo diferentes.

[0019] Numa outra concretização da invenção, é provido um processo e o copolímero em pseudo-bloco ramificado resultante, dito processo compreendendo polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de dois ou mais catalisadores de polimerização olefínicos e um PSA num reator de polimerização, causando assim a formação de um polímero que compreende ramificações múltiplas. O polímero preferivelmente é ainda caracterizado pela presença de

arquitetura química em pseudo-bloco.

[0020] Em outra concretização da ivnenção, é provido um copolímero, especialmente tal copolímero compreendendo na forma polimerizada etileno e um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável tendo de 4 a 20 carbonos, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente tendo de 4 a 20 carbonos, dito copolímero compreendendo dois ou mais, preferivelmente dois ou três regiões intramoleculares compreendendo propriedades físicas ou químicas diferentes, especialmente regiões de incorporação diferenciada de comonômero, unidas numa estrutura polimérica ramificada.

[0021] Em outra concretização da invenção, é provido um processo e o copolímero em pseudo-bloco ramificado, dito processo compreendendo:

polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de um catalisador de polimerização olefínico e um PSA num reator de polimerização, causando assim a formação de pelo menos alguma quantidade de um polímero inicial contendo funcionalidade de agente de translado polimerizada no mesmo;

descarregar o produto de reação do primeiro reator ou zona num segundo reator ou zona de polimerização operando sob condições de polimerização que são distinguíveis das do primeiro reator ou zona de polimerização;

transferir pelo menos parte do polímero inicial contendo funcionalidade de agente de translado para um local catalítico ativo no segundo reator ou zona de polimerização; e

conduzir a polimerização no segundo reator ou zona de polimerização, de maneira a formar um segundo segmento

polimérico ligado a parte ou a todo o polímero inicial e tendo propriedades distinguíveis de polímero dos segmentos poliméricos iniciais.

[0022] Em outra concretização da invenção ainda, é provido um processo e o copolímero em pseudo-bloco ramificado resultante, dito processo compreendendo:

polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de um catalisador de polimerização de olefina e um PSA num reator de polimerização, causando assim a formação de pelo menos alguma quantidade de um polímero inicial terminado por um agente de translado e contendo grupos funcionais polimerizáveis por adição nos mesmos;

continuar a polimerização no mesmo ou num reator de polimerização diferente, opcionalmente na presença de um ou mais catalisadores, cocatalisadores, monômeros ou agentes de translado de cadeia adicionais, de maneira a formar um segundo segmento polimérico ligado a parte ou a todo o polímero inicial por meio da funcionalidade polimerizável por adição do PSA.

[0023] Numa outra concretização da invenção, é provido um processo e o copolímero ramificado resultante, dito processo compreendendo:

polimerizar etileno e um ou mais comonômeros de  $\alpha$ -olefina na presença de dois catalisadores (A e B) e um PSA, onde:

[0024] O Catalisador A é um bom incorporador de comonômero, mas um agente de translado ineficiente com o PSA, e

[0025] O Catalisador B é um comonomômero ineficiente, mas um bom agente de translado com PSA, e  
recuperar o copolímero resultante compreendendo cadeias

principais de copolímeros substancialmente aleatórios de etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas e ramificações consistindo essencialmente de etileno na forma polimerizada ou compreendendo etileno e quantidades reduzidas de comonômero de  $\alpha$ -olefina copolimerizado em comparação com o polímero da cadeia principal. Em outras palavras, os polímeros resultantes possuem um cadeia principal de polietileno de densidade relativamente baixa com ramificações de polietileno com densidade relativamente alta.

[0026] Ao prover as porções polimerizáveis, especialmente o grupo vinila contendo PSAs, no início da reação de polimerização, em vez de gerá-las durante a reação, tal como através de eliminação de  $\beta$ -hidreto, são alcançáveis níveis aumentados de ramificação de cadeia longa no produto polimérico. Além disso, a extensão de LCB é facilmente controlada através de adição medida do PSA numa reação de polimerização. De forma altamente desejável, os produtos poliméricos da presente invenção compreendem pelo menos alguma quantidade de um polímero contendo dois ou mais blocos ou segmentos distinguíveis caracterizados por uma distribuição mais provável de tamanhos de bloco unidos por meio de resíduo do agente de translado polimerizável. Todos os polímeros da presente invenção podem ser terminados mediante o uso de uma fonte de próton para formar um copolímero em bloco ramificado, acoplado mediante o uso de um agente de acoplamento polifuncional para formar uma composição matriz, reticulada ou curada, ou funcionalizados através da conversão de agente de translado de cadeia terminal em grupo vinila, hidroxila, amina, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, grupo ionomérico ou

outro grupo funcional, de acordo com técnicas conhecidas.

[0027] Desejavelmente, o agente de translado polimerizável contém uma ou mais porções polimerizáveis, preferivelmente grupos vinila, resultando na formação de copolímeros em pseudo-bloco tipo "pente". Geralmente, tais copolímeros são caracterizado por uma cadeia principal ou cadeia polimérica central identificável contendo pontos de ramificação múltiplos. As ramificações podem ser lineares ou ainda ramificadas. Em condições ideais, todas as porções de polímero são caracterizadas por uma morfologia substancialmente em pseudo-bloco.

[0028] Tanto um PSA (tendo pelo menos um grupo polimerizável no mesmo) como um agente de translado de cadeia (CSA) desprovido de um grupo polimerizável podem ser empregados no mesmo processo. Os CSAs são capazes de interação com um local catalítico formador de polímero ativo para temporariamente remover a cadeia polimérica crescente e posteriormente transferi-la de volta para o mesmo ou para um local catalítico diferente. A presença de um CSA numa polimerização interrompe o crescimento normal de cadeia sem causar terminação significativa de cadeia polimérica. A presença de PSA ajuda a controlar o tamanho e a distribuição de bloco de polímero resultante, bem como o grau de ramificação de polímero. O CSA apenas contribui para reduzir o tamanho médio de bloco do polímero. Ao empregar tanto um PSA como um CSA não polimerizável, a formação de blocos ("blockiness") do polímero e a ramificação podem ser controladas de forma independente. Ou seja, os copolímeros em pseudo-bloco podem ser preparados enquanto se controla tanto a quantidade como o tamanho de blocos de polímero

("blockiness") e os níveis de ramificação nos mesmos. Em outra concretização da invenção ainda, um "agente de translado multicêntrico" (ou seja, um CSA não polimerizável tendo mais que uma porção capaz de causar translado de cadeia) é adicionado em uma ou em múltiplas ocasiões a uma polimerização também incluindo um agente de translado polimerizável, resultando na incorporação de um ou mais resíduos ramificados multiplicados no polímero de tal agente de translado multicêntrico, além da funcionalidade ramificada normal resultante do agente de translado polimerizável. O polímero resultante contém um ou mais centros de ramificação, dependendo se um agente de translado de cadeia bicêntrico ou de centralização mais elevada for empregado na polimerização. O produto polimérico resultante é caracterizado pela presença de pelo menos alguma quantidade de um primeiro polímero tendo um primeiro peso molecular e pelo menos alguma quantidade de um segundo polímero tendo um peso molecular que é de aproximadamente dois, três ou mais vezes o peso molecular do primeiro polímero, dependendo do número de centros de translado no agente de translado de cadeia multicêntrico empregado. Todos os polímeros são preferivelmente caracterizados ainda pela presença de morfologia de copolímero em pseudo-bloco.

[0029] Numa concretização final da presente invenção, é provido uma mistura polimérica compreendendo: (1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno ou de propileno e/ou um copolímero de etileno ou propileno com um ou mais comonômeros copolimerizáveis, e (2) um ou mais polímeros ramificados de acordo com a presente invenção ou preparados de acordo com o processo da presente

invenção.

Breve descrição dos desenhos

[0030] A Figura 1 é uma representação esquemática do processo de formação de um polímero ramificado, de acordo com a presente invenção, utilizando dois catalisadores diferentes.

[0031] A Figura 2 é uma representação esquemática de um polímero ramificado múltiplo de acordo com a presente invenção, preparado utilizando dois catalisadores diferentes.

[0032] A Figura 3 é uma representação esquemática de um polímero "em pente" de acordo com a presente invenção preparado através da incorporação inicial de um PSA seguido de polimerização na ausência substancial de PSA.

Descrição detalhada da invenção

[0033] Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos aqui citadas referem-se à Tabela Periódica dos Elementos, publicada e protegida por direitos autorais pela CRC Press, Inc., 2003. Também, quaisquer referências a um Grupo ou Grupos deverão se referir ao Grupo ou Grupos refletidos nessa Tabela Periódica de Elementos utilizando o sistema IUPAC para numeração dos grupos. Salvo se estipulado de outra forma, implícito no contexto ou convencional no estado da técnicas, todas as partes e porcentagens são baseadas em peso. Para fins da prática patentária americana, o conteúdo de qualquer patente, pedido de patente, ou publicações aqui referenciadas são aqui incorporadas por referência em sua totalidade (ou a versão americana equivalente das mesmas é assim incorporada por referência) especialmente com respeito à descrição de técnicas sintéticas, definições (na medida em que não seja

incompatível com quaisquer definições aqui fornecidas) e conhecimento geral no estado da técnica.

[0034] O termo "compreendendo" e seus derivados não pretende excluir a presença de qualquer porção, componente, etapa ou procedimento adicional, quer os mesmos estejam ou não aqui descritos. Para evitar quaisquer dúvidas, todas as composições reivindicadas na presente invenção através do uso do termo "compreendendo" pode incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, seja ele polimérico ou não, salvo se indicado de outra forma. Ao contrário, o termo "consistindo essencialmente de" exclui do escopo de qualquer citação posterior, qualquer porção, componente, etapa ou procedimento, excetuando-se os que são essenciais à operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer porção, componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou listado. O termo "ou", salvo se estipulado de outra forma, refere-se aos membros relacionados individualmente, bem como em qualquer combinação.

[0035] O termo "polímero" inclui ambos homopolímeros, ou seja, polímeros homogêneos preparados a partir de um monômero único, e copolímeros (alternativamente aqui designados interpolímeros), significando os polímeros preparados através da reação de pelo menos dois monômeros ou de outra forma contendo segmentos ou blocos quimicamente diferenciados nos mesmos, mesmo se formados a partir de um monômero único. Mais especificamente, o termo "polietileno" inclui homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas C<sub>3-8</sub>. O termo "cristalino", se empregado, refere-se a um polímero que possui um ponto de fusão cristalino (T<sub>m</sub>) ou de transição de primeira ordem conforme determinado através de

calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado alternativamente com o termo "semi-cristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero desprovido de ponto de fusão cristalino. O termo "elastômero" ou "elastomérico" refere-se a um polímero ou segmento de polímero tendo  $T_g$  inferior a 0°C, mais preferivelmente inferior a -15°C, e mais preferivelmente inferior a -25°C, e cuja amostra, quando deformada pela aplicação de tensão é geralmente capaz de recuperar seu tamanho e formato quando a força de deformação é removida. Especificamente, conforme aqui utilizado, elástico ou elastomérico significa a propriedade de qualquer material que, mediante aplicação de uma força de impulsão, permite que o material seja estirável até um comprimento pelo menos 25 por cento maior do que seu comprimento não forçado sem ruptura, e que fará com que o material recupere pelo menos 40 por cento de seu alongamento quando da liberação da força. Um exemplo hipotético que poderia satisfazer essa definição de um material elastomérico seria uma amostra de 1 cm de um material que possa ser alongada até um comprimento de pelo menos 1,25 cm e que, ao ser alongada até 1,25 cm e liberada, se recuperaria até um comprimento não superior a 1,15 cm. Muitos materiais elásticos podem ser estirados em muito mais de 25 por cento de sua extensão relaxada, e muitos desses materiais recuperaram substancialmente seu comprimento relaxado original mediante liberação da força de alongamento.

[0036] Polímeros em forma de "pente" são polímeros caracterizados pela presença de dois ou mais pontos de ramificação numa cadeia principal polimérica comum. Cada uma das respectivas ramificações pendentes pode ser também

ramificada. Os polímeros contendo níveis múltiplos de ramificação (hiper-ramificados) e um ponto de ramificação simples, multicêntrico são aqui designados como "dendrímero" ou "dendrimérico".

[0037] O termo "copolímero em pseudo-bloco" refere-se a um copolímero compreendendo dois ou mais blocos ou segmentos com propriedade física ou química diferente, tal como teor de comonômero, cristalinidade, densidade, taticidade, regio-erro ou outra propriedade variável. Blocos não adjacentes não são necessariamente de composição química idêntica, mas podem variar em um ou mais dos aspectos anteriormente citados, da composição de todos os outros blocos ou regiões. Comparados com os copolímeros aleatórios, os copolímeros em pseudo-bloco possuem diferenças suficientes nas propriedades químicas, especialmente cristalinidade, entre blocos ou segmentos, e extensão de bloco suficiente até os respectivos blocos para atingir uma ou mais das propriedades desejadas de verdadeiros copolímeros em bloco, tais como as propriedades elastoméricas/termoplásticas, enquanto ao mesmo tempo são acessíveis à preparação nos processos de polimerização de olefina convencionais, especialmente os processos de polimerização em solução contínua empregando quantidades catalíticas de catalisadores de polimerização. Os respectivos blocos de um copolímero em pseudo-bloco possuem desejavelmente um PDI que se ajusta a uma distribuição de Poisson em vez de uma distribuição Schulz-Flory.

[0038] Pode ser prontamente percebido pelo habilitado na técnica que em uma concretização do processo da presente invenção, o PSA pode ser adicionado de uma única vez, mais do que uma única vez (intermitentemente) ou adicionado

continuamente a cada reator ou zona de polimerização empregada na polimerização. É altamente desejável que o PSA seja adicionado à mistura de reação antes da iniciação da polimerização, ao mesmo tempo em que a polimerização é iniciada, ou pelo menos durante uma parte significativa de tempo durante o qual a polimerização é conduzida, especialmente no primeiro reator se reatores múltiplos forem utilizados. A mistura completa de PSA e da mistura de reação pode ser realizada através de dispositivos de mistura ativos ou estáticos ou mediante o uso de qualquer dispositivo de agitação ou bombeamento empregado na mistura ou transferência da mistura de reação.

[0039] Conforme aqui utilizado com respeito a um composto químico, salvo se especificamente indicado de outra forma, o singular inclui todas as formas isométricas e vice-versa (por exemplo "hexano" inclui todos os isômeros de hexano individualmente ou coletivamente). Os termos "composto" e "complexo" são usados alternativamente na presente invenção para se referir a compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. O termo "átomo" refere-se ao menor constituinte de um elemento, independentemente do estado iônico, ou seja, possua ele ou não uma carga ou uma carga parcial ou esteja ou não ligado a outro átomo. O termo "heteroátomo" refere-se a um átomo que não carbono ou hidrogênio. Heteroátomos preferidos incluem: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se e Ge.

[0040] O termo "hidrocarbila" refere-se a substituintes univalentes contendo apenas hidrogênio e átomos de carbono, incluindo espécies ramificadas ou não ramificadas, saturadas ou insaturadas, cíclicas ou não-cíclicas. Exemplos incluem

grupos alquila, cicloalquila, alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila, arila e alquinila. "Hidrocarbila substituído" refere-se a um grupo hidrocarbila que é substituído com um ou mais grupos substituintes não de hidrocarbila. Os termos "heteroátomo contendo hidrocarbila" ou "heterohidrocarbila" referem-se a grupos univalentes nos quais pelo menos um átomo que não hidrogênio ou carbono está presente juntamente com um ou mais átomos de carbono e um ou mais átomos de hidrogênio. O termo "heterocarbila" refere-se a grupos contendo um ou mais átomos de carbono e um ou mais heteroátomos e nenhum átomo de hidrogênio. A ligação entre o átomo de carbono e qualquer heteroátomo, bem como as ligações entre quaisquer dois heteroátomos, pode ser saturada ou insaturada. Assim, um grupo alquila substituído com um grupo heterocicloalquila, heterocicloalquila substituído, heteroarila, heteroarila substituído, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbilborila, dihidrocarbilseleno, dihidrocarbilsilila, hidrocarbiltio ou hidrocarbilseleno está incluído no escopo do termo heteroalquila. Exemplos de grupos heteroalquila adequados incluem grupos ciano, benzoila, (2-piridil)metila e trifluorometila.

[0041] Conforme aqui utilizado, o termo "aromático" refere-se a um sistema de anel poliatômico, cíclico, conjugado contendo  $(4\delta+2)\pi$ -elétrons, onde  $\delta$  é um número inteiro maior ou igual a 1. O termo "fundido" conforme aqui utilizado com respeito a um sistema de anel contendo dois ou mais anéis poliatônicos, cílicos significava que com respeito a pelo menos dois anéis do mesmo, pelo menos um par de átomos adjacentes está incluído nos dois anéis. O termo "arila"

refere-se a um substituinte aromático monovalente que pode ser um anel aromático único ou anéis aromáticos múltiplos que são fundidos, ligados covalentemente, ou ligados a um grupo comum tal como uma porção metíleno ou etíleno. O(s) anel(éis) aromático(s) podem incluir fenila, naftila, antracenila e bifenila, entre outros.

[0042] "Arila substituído" refere-se a um grupo arila no qual um ou mais átomos de hidrogênio ligado a qualquer carbono é substituído com um ou mais grupos funcionais, tais como alquila, alquila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, heterocicloalquila, heterocicloalquila substituído, halogênio, alquilhalos (ex: CF<sub>3</sub>), hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro e hidrocarbonetos cíclicos saturados ou insaturados que são fundidos ao anel(éis) aromático(s), ligados covalentemente ou ligados a um grupo comum tal como porção metíleno ou etíleno. O grupo ligante comum pode também ser um carbonila como em benzofenona ou oxigênio como em difeniléter ou nitrogênio em difenilamina.

[0043] O termo "índice de incorporação de comonômero" refere-se a ao comonômero percentual incorporado num copolímero preparado através do catalisador em questão. A escolha de complexos metálicos ou composições catalisadoras tendo a maior diferença nos índices de incorporação de comonômero sob condições diferentes de polimerização, numa concretização da presente invenção, resulta em copolímeros de dois ou mais monômeros tendo a maior diferença nas propriedades de bloco ou segmento, tal como densidade, para a mesma distribuição de composição de comonômero. O índice de incorporação de comonômero é geralmente determinado pelo uso

de técnicas espectroscópicas NMR. Pode também ser avaliado com base nas reatividades do monômero e na cinética do reator, de acordo com técnicas teóricas conhecidas.

[0044] Numa concretização altamente preferida, os polímeros da invenção compreendem copolímeros em pseudo-bloco que possuem a distribuição mais provável de extensões e composições de bloco. Num polímero contendo três ou mais segmentos (ou seja, blocos separados por um bloco distingível) cada bloco pode ser igual ou quimicamente diferente e geralmente caracterizado por uma distribuição de propriedades. O resultado anteriormente citado pode ser obtido se a cadeia polimérica experimentar condições de polimerização diferentes, especialmente catalisadores diferentes, durante a formação. Condições de polimerização diferentes inclui o uso de monômeros, comonômeros ou relação de monômero/comonômero diferentes, temperaturas, pressões ou pressões parciais de polimerização diferentes de diversos monômeros, catalisadores diferentes, uso simultâneo de agentes de translado de cadeia monocêntricos ou multicêntricos, gradientes de monômero diferentes, ou qualquer outra diferença que leve à formação de um segmento polimérico distingível. Desta forma, pelo menos uma porção do polímero resultante do presente processo pode compreender segmentos poliméricos diferenciados dispostos intramolecularmente.

[0045] De acordo com a presente invenção, ao selecionar composições catalisadoras altamente ativas, capazes de transferência rápida de segmentos poliméricos, tanto para como de um agente de translado polimerizável apropriado, ocorre a formação de produtos poliméricos ramificados,

inclusive produtos poliméricos altamente ramificados resultando num produto polimérico dotado de propriedades exclusivas. Devido ao uso de pelo menos um agente de translado polimerizável e catalisadores capazes de troca rápida e eficiente de cadeias poliméricas crescentes, o polímero experimenta crescimento e transferência descontínuos, formando assim pelo menos algum polímero com arquitetura molecular dendrimérica ou em forma de "pente".

#### Monômeros

[0046] Monômeros apropriados para uso na preparação dos copolímeros da presente invenção incluem qualquer monômero polimerizável por adição, preferivelmente qualquer monômero de olefina ou de diolefina, mais preferivelmente qualquer,  $\alpha$ -olefina e o mais preferivelmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável tendo de 4 a 20 carbonos, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente tendo de 4 a 20 carbonos. Exemplos de monômeros adequados incluem  $\alpha$ -olefinas de cadeia linear ou ramificada de 2 a 30, preferivelmente de 2 a 20 átomos de carbono, tais como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexano, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, e 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tais como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, e 2-metil-1,4,5,6,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di e poliolefinas, tais como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno,

1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilideno norborneno, vinil norborneno, diciclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno e 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; compostos vinílicos aromáticos, tais como mono ou polialquilestirenos (inclusive estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno, e p-etilestireno) e derivados contendo grupo funcional, tais como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzóico, vinilbenzoato de metila, acetato de de vinilbenzila, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinilbenzeno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno e  $\alpha$ -metilestireno, cloreto de vinila, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno, e 3,3,3-trifluoro-1-propeno, contanto que o monômero seja polimerizável sob as condições empregadas.

[0047] Monômeros ou misturas preferidas de monômeros para uso em combinação com pelo menos um PSA incluem propileno; misturas de etileno com um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, e estireno; e misturas de etileno, propileno e um dieno conjugado ou não conjugado.

#### Agentes de Translado de Cadeia

[0048] O termo "agente de translado" ou "agente de translado de cadeia" refere-se a um composto ou mistura de compostos que é capaz de levar à transferência de polimerila entre os diversos locais catalíticos ativos sob as condições da polimerização. Ou seja, a transferência de um fragmento de polímero ocorre tanto para como de um sítio catalítico ativo

de maneira fluente. Ao contrário de um agente de translado, um "agente de transferência de cadeia" leva ao término do crescimento da cadeia polimérica e equivale a uma transferência única de polímero crescente do catalisador para o agente de transferência. Desejavelmente, o intermediário formado entre o agente de translado de cadeia e a cadeia de polimerila é suficientemente estável de forma que a terminação de cadeia é relativamente rara. Na prática, porções de translado de cadeia adequadas preferivelmente incluem centros metálicos derivados de um metal selecionado de Grupos 2-14 da Tabela Periódica dos Elementos e tendo uma ou mais valências capazes de ligarem-se de forma reversível a uma cadeia polimérica crescente preparada por um catalisador de polimerização por coordenação. Desejavelmente, pelo menos 0,5 por cento, preferivelmente pelo menos 1 por cento, mais preferivelmente pelo menos 2 por cento e o mais desejavelmente pelo menos 3 por cento e até 50, 90, 95 e ainda 99 por cento, do polímero resultante do uso de um agente de translado contém blocos resultantes da incorporação do agente de translado nas cadeias poliméricas crescentes.

[0049] O termo "agente de translado multicêntrico" refere-se a um composto ou molécula contendo mais de um, preferivelmente 2 ou 3, porções de translado de cadeia, unidas por um grupo ligante polivalente. Ao mesmo tempo que a porção de translado de cadeia liga-se à cadeia polimérica crescente, o grupo ligante polivalente que permanece após perda das porções de translado de cadeia incorpora-se ou de outra forma se liga a dois ou mais locais catalíticos ativos, formando uma composição catalisadora contendo dois ou mais locais de polimerização por coordenação ativa capazes de

inserção de polímero nos terminais do grupo ligante polivalente. Desejavelmente, pelo menos 0,5 por cento, preferivelmente pelo menos 1 por cento, mais preferivelmente pelo menos 2 por cento e o mais desejavelmente pelo menos 3 por cento e até 50, 90, 95 e 99 por cento, de um componente polimérico com peso molecular mais lato está presente nas misturas poliméricas preparadas mediante o uso de agente de translado multicêntrico ou formadas pelo uso do mesmo.

[0050] O termo "agente de translado polimerizável" refere-se a um agente de translado, incluindo um agente de translado multicêntrico, sendo que a porção transferida para um local catalítico ativo inclui um segmento polimerizável seja isoladamente ou ligado a um centro metálico ou outra funcionalidade de translado. Exemplos incluem compostos ou complexos compreendendo insaturação etilénica tal como grupos vinila, inclusive grupos polivinila, tais como dieno conjugado ou não conjugado, ou funcionalidade de divinilfeníleno. Tal funcionalidade polimerizável pode também ser polimerizada com monômeros polimerizáveis por adição na mistura de reação, seja antes ou após a ocorrência de uma troca de translado. Uma vez polimerizada na cadeia polimérica, a porção de translado de cadeia (tal como um centro metálico) do agente de translado pode trocar com um local catalítico ou permanecer ligada ao agente de translado de cadeia até que ocorra a terminação. No primeiro caso, o agente de translato polimerizável permanece ligado à cadeia polimérica resultante enquanto o polímero continua a se formar por meio do local catalítico permutado, bem como quaisquer outros locais catalíticos ativos restantes.

[0051] Enquanto ligado à cadeia polimérica crescente, o

agente de translado (exceto os agentes de translado polimerizáveis) desejavelmente não altera a estrutura do polímero nem incorpora monômero adicional. Ou seja, o agente de translado também não possui propriedades catalíticas significativas para a polimerização de interesse. Em vez disso, o agente de translado forma um uma interação metal-alquila ou outro tipo de interação com a porção polimérica, interrompendo assim a polimerização até que ocorra a transferência da porção polimérica para outro local catalítico de polimerização ativa. Sob certas circunstâncias, a região polimérica posteriormente formada possui uma propriedade física ou química distingüível, tal como uma identidade de monômero ou comonômero diferente, uma diferença na distribuição de composição de comonômero, cristalinidade, densidade, taticidade, regio-erro, ou outra propriedade, em comparação com o polímero formado em outros momentos durante a polimerização. Repetições posteriores do processo anteriormente citado podem resultar na formação de segmentos ou blocos com propriedades diferentes, ou uma repetição de uma composição polimérica previamente formada, dependendo das taxas de troca de polimerila, número de reatores ou zonas dentro de um reator, transporte entre os reatores ou zonas, número de catalisadores diferentes, gradiente de monômero no reator(es) ou outros fatores que influem sobre a polimerização. Os polímeros da invenção são desejavelmente caracterizados por pelo menos dois blocos ou segmentos individuais tendo uma diferença na composição e/ou uma distribuição de extensão de bloco mais provável. Mais preferivelmente, os blocos individuais alteraram a composição no polímero e um PDI ( $M_w/M_n$ ) maior que 1,2, preferivelmente

maior que 1,5. A composição polimérica como um todo tipicamente possui um PDI maior que 1,8, ou ainda maior que 2,0 e até 20, geralmente até 10.

[0052] O processo da invenção empregando um agente de translado de cadeia polimerizável e dois catalisadores pode ainda ser elucidado por referência à Figura 1, que ilustra uma mistura monomérica de etileno, 1 e um agente de translado polimerizável 3 contendo um grupo vinila polimerizável e um grupo com funcionalidade de translado de cadeia, M', tal como um centro metálico, unido por um grupo ligante divalente, L. Dois catalisadores, C e C', capazes de preparar polímeros diferenciados, representados por (^^^^^^) e (^\_\_\_\_\_) respectivamente, estão também presentes no reator.

[0053] Na etapa (1) o PSA é polimerizado por meio do grupo funcional polimerizável na cadeia polimérica crescente, por um dos catalisadores (C) para formar um copolímero aleatório de etileno/PSA contendo funcionalidade de translado de cadeia pendente L-M'. Um copolímero similar formado pelo catalisador C' não é descrito. Alternativamente, o catalisador C' pode ser incapaz de incorporar comonômero. Ou seja, os catalisadores podem ser selecionados com base na capacidade de incorporação com respeito ao agente de translado polimerizável, se desejado, de forma que apenas um dos catalisadores incorpore quantidades significativas de PSA e o outro produza um bloco de homopolímero de etileno altamente cristalino. Na etapa 2). o translado de cadeia ocorre para substituir a funcionalidade de centro metálico, M', para o catalisador C'. Trocas similares com porções de catalisador C podem também ocorrer, mas não são descritas. O processo estabelece um centro de ramificação na cadeia polimérica

sempre que uma porção polimerizável for transferida para um local catalítico ativo. As etapas 1) e 2) podem ocorrer na seqüência oposta com o mesmo efeito. Adicionalmente, o translado de cadeia ilustrado na etapa 2) pode ocorrer uma ou várias vezes com um ou vários centros catalíticos ativos antes ou após ocorrer a incorporação na cadeia polimérica. Nem todos os catalisadores precisam ser igualmente ativos neste processo de troca, que tem equilíbrio limitado, e uma variedade de ligantes de agente de translado (ou seja, centros metálicos contendo diversos resíduos de polímero formados em diversos estágios de adição de polímero) podem ser transferidos para o local catalítico ativo, dependendo se o PSA for continuamente adicionado durante a polimerização, com o reator sendo operado sob condições de polimerização contínua ou em batelada, estando ele operando em fluxo pistonado ou como um reator misto, e outras condições selecionadas pelo operador, resultando assim na possível formação de diversas espécies diferentes de polímero.

[0054] Na etapa 3, a polimerização contínua ocorre sempre que um local catalítico ativo, C ou C' existir após uma troca de PSA. Isso resulta na formação de copolímeros ramificados, tendo opcionalmente blocos poliméricos diferenciados se tanto o catalisador C como o C' estiverem presentes na mesma cadeia polimérica. O processo pode ser repetido qualquer número de vezes, contanto que as condições de polimerização e translado sejam mantidas no reator. Os respectivos blocos de polímero formados pelos catalisadores C e C' podem ser diferenciados tal como através do nível de incorporação de comonômero, taticidade, M<sub>w</sub> ou outra propriedade do polímero. Na etapa 4, o término dos processos de polimerização e translado, tal

como por adição de um composto polar, resulta na formação de um polímero ramificado de acordo com a invenção. O ponto de ramificação resulta do resíduo do PSA, com uma cadeia principal e ramificações de tipos diferentes de polímero devido a locais catalíticos ativos diferentes.

[0055] Embora não ilustrado, o habilitado na técnica reconhecerá que a incorporação ilustrada na etapa 1) pode ocorrer múltiplas vezes junto com uma cadeia polimérica principal para dar uma estrutura polimérica do tipo "pente" multi-ramificada. Além disso, se o catalisador C' for selecionado de forma que o PSA seja incorporado ao polímero resultante formado a partir daquele catalisador e/ou se as cadeias poliméricas forem formadas do translado de incorporação inicial com um ou outro catalisador, então ocorrerão algumas cadeias poliméricas com uma morfologia ramificação-sobre-ramificação. Polímeros adicionais tais como polímeros não ramificados formados pelos catalisadores C e C' isoladamente (não descritos) também podem estar presentes na mistura de reação.

[0056] Sob condições de polimerização uniforme, os blocos poliméricos crescentes são substancialmente homogêneos, embora o tamanho do bloco de polímero corresponda a uma distribuição de tamanhos, desejavelmente uma distribuição mais provável. Se forem empregadas condições de polimerização diferentes tais como gradientes de monômero, reatores múltiplos operando sob condições diferentes de processo, e assim por diante, os respectivos segmentos poliméricos podem também ser diferenciados com base nas diferenças das propriedades químicas ou físicas. Translado de cadeia e crescimento adicional podem prosseguir na forma anteriormente

descrita para qualquer número de ciclos. Porém, pode-se observar prontamente que a mistura de produto resultante contém pelo menos algum polímero ramificado, incluindo, em alguns casos, polímero com ramificação múltipla e ramificações que são, elas próprias, multi-ramificadas.

[0057] Na Figura 2, é ilustrado um copolímero em bloco multi-ramificado, que poderia ser preparado utilizando-se um ou mais catalisadores, um monômero, tal como etileno ou propileno ou uma mistura de monômero tal como etileno e uma  $\alpha$ -olefina C<sub>3-8</sub>, bem como um agente de translado polimerizável. O polímero compreende um copolímero aleatório do monômero ou monômeros e o agente de translado de cadeia polimerizável, 10, contendo múltiplos pontos de ramificação, 12, causados pela inserção de PSA conforme anteriormente explicado. Sob condições de polimerização homogêneas, o polímero formado durante a polimerização contínua, ou seja todos os segmentos poliméricos, 14, são substancialmente idênticos, embora os pesos moleculares dos mesmos possam variar. O copolímero ramificado contém segmentos múltiplos distingüíveis, tais como não ramificados, ramificados, ou multi-ramificados, conforme previamente discutido.

[0058] O produto polimérico pode ser recuperado por terminação, tal como através de reação com água ou outra fonte de próton, ou funcionalizado, se desejado, formando vinila, hidroxila, silano, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, grupos ionoméricos ou outros grupos terminais funcionais, sempre que um centro metálico terminal, 16, for localizado. Alternativamente, os segmentos poliméricos podem ser acoplados com um agente de acoplamento polifuncional, não descrito, especialmente um agente de acoplamento difuncional

tal como diclorodimetil-silano, diisocianato de tolileno ou dicloreto de etileno, e recuperados.

[0059] O habilitado na técnica perceberá que o agente de translado polimerizável da presente invenção pode conter mais de um grupo polimerizável, tal como um agente de translado substituído com divinila. Isso resulta na formação de uma matriz reticulada, embora para processos gerais de polímero, a reticulação não seja desejada, e, de fato, uma vantagem da presente invenção é a relativa ausência de polímero reticulado ou formação de gel. Além disso, qualquer um dos processos da presente invenção pode também empregar um agente de translado multicêntrico inicialmente contendo 2, 3, 4, ou até mesmo mais centros ativos, resultando na formação de misturas poliméricas contendo alguma quantidade de um polímero que tenha aproximadamente o dobro, o triplo, o quádruplo ou outro múltiplo do peso molecular do polímero remanescente e uma morfologia linear, ramificada ou em estrela.

[0060] De forma ideal, a taxa de translado de cadeia é equivalente a ou mais rápida do que a taxa de terminação de polímero, até mesmo 10 ou ainda 100 vezes mais rápida do que a taxa de terminação de polímero e significativa em relação à taxa de polimerização. Agentes de translado preferidos são submetidos à transferência de metal a taxas suficientes para prover de 0,1 a 10 ramificações de polímero por 1000 carbonos. Isso permite a formação de quantidades significativas de cadeias poliméricas ramificadas terminadas com agentes de translado de cadeia e capazes de inserção contínua de monômero, levando a quantidades significativas de copolímero altamente ramificado.

[0061] Ao selecionar agentes de translado diferentes ou misturas de agentes com um catalisador, alterando-se a composição de comonômero, temperatura, pressão, agente de terminação de cadeia opcional tal como H<sub>2</sub>, ou outras condições de reação, mediante o uso de reatores separados ou zonas de um reator operando sob condições de fluxo pistonado, pode-se preparar produtos poliméricos ramificados tendo segmentos com densidade ou concentração de comonômero ou teor de comonômero variáveis e/ou outra propriedade diferenciada.

[0062] Além disso, certas quantidades de um copolímero aleatório podem também ser formadas concomitantemente com a formação da composição polimérica da presente invenção, resultando numa mistura de resina. Através da seleção apropriada de catalisador e agente de translado polimerizável, copolímeros multi-ramificados contendo segmentos ou blocos de polímero relativamente grandes ou misturas dos anteriormente citados, com polímeros mais aleatórios podem ser obtidos.

[0063] Polímeros altamente desejados de acordo com a presente invenção compreendem poliolefinas ramificadas, especialmente copolímero multi-ramificados de etileno e um comonômero C<sub>3-8</sub> contendo arquitetura de copolímero em pseudo-bloco. Polímeros adicionais altamente desejáveis possuem uma arquitetura polimérica do tipo "pente". Ou seja, o polímero contém pelo menos algum polímero na cadeia principal contendo pontos de ramificação múltiplos, cada qual compreendendo um polímero desprovido de quantidades significativas de ramificação de cadeia longa. Tal polímero pode ser formado numa concretização adicionando-se o PSA apenas nos estágios iniciais de uma polimerização contínua, especialmente num

reator operando sob condições de fluxo pistonado. Um exemplo de tal polímero em "pente" é ilustrado na Figura 3, onde se ilustra o segmento de cadeia principal de copolímero aleatório 20, tendo pontos de ramificação, 22, formados pela incorporação de PSA e segmentos relativamente lineares 24, formados na ausência substancial de PSA.

[0064] Agentes de translado apropriados, se empregados além de um agente de translado polimerizável, incluem compostos ou complexos metálicos de metais dos grupos 1-13, preferivelmente do Grupo 1, 2, 12, ou 13 da Tabela Periódica dos Elementos, contendo pelo menos um grupo hidrocarbila C<sub>1-20</sub>, preferivelmente compostos de alumínio, gálio ou zinco substituídos com hidrocarbila, contendo de 1 a 12 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbila, e produtos de reação dos mesmos, com uma base de Lewis neutra ou outro grupo estabilizador. Grupos hidrocarbila preferidos são grupos alquila, preferivelmente grupos alquila C<sub>2-8</sub> lineares ou ramificados. Os agentes de translado mais preferidos para uso na presente invenção são os compostos de trialquil alumínio e de dialquil zinco, especialmente trietilalumínio, tri(i-propil)alumínio, tri(i-butil)alumínio, tri(n-hexil)alumínio, tri(n-octil)alumínio, trietilgálio e dietilzinco. Agentes de translado de cadeia adicionais apropriados incluem o produto de reação ou a mistura formada combinando-se o composto organometálico anteriormente citado, preferivelmente um composto de trialquil (C<sub>1-8</sub>) alumínio, ou dialquil(C<sub>1-8</sub>)zinc, especialmente trietilalumínio, tri(i-propil)alumínio, tri(i-butil)alumínio, tri(n-hexil)alumínio, tri(n-octil)alumínio, ou dietilzinco, com menos de uma quantidade estequiométrica (relativa ao número de grupos hidrocarbila) de um composto de

amina secundária ou hidroxila, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina) ou 2,6-difenilfenol. Desejavelmente, é utilizado reagente suficiente de amina ou hidroxila, de forma que um grupo hidrocarbila permaneça por átomo de carbono. Os produtos de reação primária das combinações anteriormente mencionadas mais desejados para uso na presente invenção como agentes de translado são o n-octilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida), i-propilalumínio bis(dimethyl(t-butil)silóxido), e n-octilalumínio di(piridinil-2-metóxido), i-butilalumínio bis(dimethyl(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida), n-octilalumínio bis(2,6-di-ter-butilfenóxido), n-octilalumínio di(etil(1-naftil)amida), etilalumínio bis(t-butildimethylsilóxido), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida), n-octilalumínio bis(dimethyl(t-butil)silóxido), etilzinc(2,6-difenilfenóxido) e etilzinc(t-butóxido).

[0065] Agentes de translado preferidos possuem as mais altas taxas de transferência de polímero, bem como as mais altas eficiências de transferência (incidências reduzidas de terminação de cadeia). Tais agentes de translado podem ser usados em concentrações reduzidas e ainda assim atingir o grau desejado de translado. É altamente desejável que os agentes de translado de cadeia com um local de troca único

sejam empregados para que o peso molecular efetivo do polímero no reator seja reduzido, reduzindo assim a viscosidade da mistura de reação e consequentemente reduzindo os custos operacionais.

[0066] Agentes de translado multicêntricos apropriados para uso na presente invenção são compostos ou complexos contendo duas ou mais porções de translado de cadeia por molécula capazes de formar interações eletrônicas reversíveis com as cadeias poliméricas preparadas por um catalisador de polimerização por coordenação. Além disso, o resíduo multicêntrico, quando da perda das porções de translado de cadeia, devem ser capazes de interação com uma composição catalisadora ativa, resultando finalmente em crescimento de polímero em dois ou mais locais do resíduo. Agentes de translado multicêntricos preferidos são compostos que correspondem à fórmula:  $(M')_m L'$ , onde  $M'$  é uma porção de translado de cadeia, preferivelmente um derivado monovalente de um agente de translado de cadeia formado pela separação de um grupo ligante,  $L'$  e  $m$  é um número inteiro de 2 a 6, preferivelmente 2 ou 3. Grupos  $L'$  preferidos são grupos orgânicos, especialmente grupos hidrocarboneto ou grupos hidrocarboneto inertemente substituídos, o mais preferivelmente grupos alcadiila ou alcatriila, e derivados inertemente substituídos dos mesmos. Um grupo  $L'$  mais preferida é o hidrocarbileno  $C_{2-20}$ . Exemplos específicos de grupos  $M'$  adequados incluem radicais zinco ou alumínio monovalentes e base de Lewis contendo complexos dos mesmos, o mais preferivelmente,  $-Zn(PG)$  e  $-Al(PG)_2$ , onde PG é um grupo protetor, preferivelmente um grupo selecionado de hidrogênio, halo, hidrocarbila, tri(hidrocarbil)silila, hidrocarbila

substituído com halo, e tri(hidrocarbil)silila substituído com halo. Acredita-se que as espécies M' e L' anteriormente citadas são espécies transitórias carregadas e formadas in situ durante a polimerização de acordo com a invenção e não podem ser separadamente isoladas ou recuperadas.

[0067] Exemplos dos agentes de translado multicêntricos anteriormente citados incluem: (1,2-etileno)di(cloreto de zinco), (1,2-etileno)di(brometo de zinco), (1,2-etileno)di(etylzinc), (1,2-etileno)bis(trimetil)sililzinc, (1,4-butileno)di(cloreto de zinco), (1,4-butileno)di(brometo de zinco), (1,4-butileno)di(etylzinc), (1,4-butileno)bis(trimetil)sililzinc, bis(1,2-etenodizinc), bis(1,3-propilenodizinc), bis(1,4-butilenodizinc), metiltri(1,2-etileno brometo de zinco), (1,2-etileno)bis(dicloroalumínio) e (1,2-etileno)bis(dietilalumínio).

[0068] Agentes de translado polimerizáveis apropriados são compostos que incluem pelo menos uma funcionalidade polimerizável num ligante ou grupo ligado a um grupo com funcionalidade de agente de translado, M'. Conseqüentemente, tais compostos podem ser ilustrados pela fórmula:  $(M')_m L$ , onde M' e m são conforme anteriormente definido, e L é uma funcionalidade polimerizável. Grupos L preferidos incluem grupos hidrocarbila etilicamente insaturados, especialmente grupos hidrocarbila ou hidrocarbileno substituídos com vinila, ligados a um ou mais centros metálicos, opcionalmente contendo outros substituintes para balanço da carga. Agentes de translado polimerizáveis apropriados incluem, porém não se restringem a vinilmethylzinc, (2-propeno-1-il)methylzinc, (2-buten-2-il)methylzinc, (2-buten-3-il)methylzinc, (3-buten-1-

il)metilzinco, (1-buteno-2-il)metilzinco, (1,3-butadieno-1-il)metilzinco, 1,4-difenil(1,2,3,4-η<sup>4</sup>-1,3-butadieno)benzilzinco, di(3-buten-1-il)zinco, (p-vinilbenzil)metil zinco, (7-octenil)metilzinco, di(7-octenil)zinco, dialilzinco, (vinil)etilzinco, (p-vinilbenzil)etilzinco, (vinil)1-dodecilzinco, (2-propen-1-il)(trimetilsililmetil)zinco, (1,4-butileno)di(2-propen-1-il)zinco, brometo de 5-hexenil zinco, (2-propen-1-il)dimetilalumínio, brometo de di(2-propen-1-il)alumínio, di(5-hexenil)zinco, 5-hexeniletilzinco, e (5-hexenil)tbutilzinco.

#### Catalisadores

[0069] Catalisadores apropriados para uso na presente invenção incluem qualquer composto ou combinação de compostos que seja adaptado para preparar polímeros da composição ou tipo desejado. Tanto os catalisadores heterogêneos como os homogêneos podem ser empregados. Exemplos de catalisadores heterogêneos incluem as bastante conhecidas composições Ziegler-Natta, especialmente haletos de metal do Grupo 4 suportados sobre haletos de metal do Grupo 2 ou haletos mistos e alcóxidos e os bastante conhecidos catalisadores à base de cromo ou vanádio. Porém, preferivelmente, para facilitar o uso e a produção de segmentos poliméricos de peso molecular estreito em solução, os catalisadores para uso na presente invenção são catalisadores homogêneos compreendendo um composto organometálico ou complexo metálico relativamente puro, especialmente os compostos ou complexos baseados em metais selecionados dos Grupos 3-15, ou a série de Lantanídeos da Tabela Periódica de Elementos.

[0070] Complexos metálicos preferidos para uso na presente

invenção incluem complexos de metais selecionados dos Grupos 3 a 15 da Tabela Periódica de Elementos, contendo um ou mais ligantes deslocalizados,  $\pi$ -ligados ou ligantes polivalentes em base de Lewis. Os exemplos incluem metaloceno, semi-metaloceno, piridilamina de geometria forçada e polivalente ou outros complexos de base poliquelante. Os complexos são geralmente ilustrados pela fórmula:  $MK_kX_XZ_z$  ou dímero dos mesmos, onde

M é um metal selecionado dos Grupos de 3-15, preferivelmente 3-10, mais preferivelmente de 4-10 e o mais preferivelmente Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos.

K em cada ocorrência independentemente é um grupo contendo  $\pi$ -elétrons deslocalizados ou um ou mais pares de elétrons através dos quais K é ligado a M, dito grupo K contendo até 50 átomos não contando os átomos de hidrogênio, opcionalmente dois ou mais grupos K podem ser unidos formando uma estrutura em ponte, e opcionalmente ainda um ou mais grupos K podem ser ligados a Z, a X ou tanto a Z como a X;

X em cada ocorrência independentemente, é uma porção monovalente aniônica tendo até 40 átomos não de hidrogênio, opcionalmente um ou mais grupos X podem ser ligados formando assim um grupo aniônico divalente ou polivante, e, ainda opcionalmente, um ou mais grupos X e um ou mais grupos Z podem ser unidos formando assim uma porção que é tanto covalentemente ligada a M como coordenada ao mesmo;

Z em cada ocorrência independentemente, é um ligante doador neutro em base de Lewis de até 50 átomos não de hidrogênio contendo pelo menos um par de elétron não compartilhado por meio do que Z é coordenado a M;

k é um número inteiro de 0 a 3;

x é um número inteiro de 1 a 4;

z é um número inteiro de 0 a 3; e

a soma k+x é igual ao estado de oxidação formal de M.

[0071] Complexos metálicos apropriados incluem aqueles que contém de 1 a 3 grupos ligantes aniónicos ou neutros  $\pi$ -ligados, que podem ser grupos ligantes aniónicos  $\pi$ -ligados deslocalizados cíclicos ou não cíclicos. Exemplos de tais grupos  $\pi$ -ligados são grupos dieno e dienila cíclicos ou não cíclicos, conjugados ou não conjugados, grupos alila, grupos boratabenzeno, fosfol, e grupos arenô. Pelo termo " $\pi$ -ligado" entende-se que o grupo ligante está ligado ao metal de transição através de um compartilhamento de elétrons de uma  $\pi$ -ligação parcialmente deslocalizada.

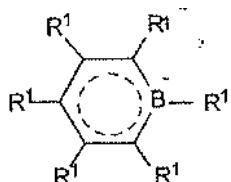
[0072] Cada átomo no grupo  $\pi$ -ligado deslocalizado pode ser independentemente substituído com um radical selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, halohidrocarbila, heteroátomos substituídos com hidrocarbila, onde o heteroátomo é selecionado dos Grupos 14-16 da Tabela Periódica de Elementos, e tais radicais heteroátomo substituídos com hidrocarbila sendo substituídos ainda com uma porção contendo heteroátomo do Grupo 15 ou 16. Além disso, dois ou mais desses radicais podem, juntos, formar um sistema de anel fundido, incluindo sistemas de anel fundido parcial ou totalmente hidrogenados, ou podem formar um metalociclo com o metal. Inclusos no termo "hidrocarbila" estão os radicais alquila C<sub>1-20</sub> lineares, ramificados e cíclicos, radicais aromáticos C<sub>6-20</sub>, radicais aromáticos substituídos com alquila C<sub>7-20</sub>, e radical alquila substituídos com arila C<sub>7-20</sub>. Radicais de heteroátomo incluem radicais mono, di e tri-substituídos de boro, silício, germânio,

nitrogênio, fósforo ou oxigênio, onde cada um dos grupos hidrocarbila contém de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos incluem grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinila, trimetilsilila, trietilsilila, t-butildimetsilila, metildi(t-butil)silila, trifenilgermila, e trimetilgermila. Exemplos de heteroátomo do Grupo 15 ou 16 contendo porções incluem porções amino, fosfino, alcoxi, ou alquiltio ou derivados divalentes das mesmas, como por exemplo, grupos amida, fosfeto, alquilenooxi, ou alquilenotio ligados ao metal de transição ou metal lantanídeo, e ligados ao grupo hidrocarbila, grupo  $\pi$ -ligado ou heteroátomo substituído com hidrocarbila.

[0073] Exemplos de grupos  $\pi$ -ligados deslocalizados aniónicos apropriados incluem grupos ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetrahidroindenila, tetrahidrofluorenila, octahidrofluorenila, pentadienila, ciclohexanodienila, dihidroantracenila, hexahidroantracenila, decahidroantracenila, fosfol, e grupos boratabenzila, bem como derivados inertemente substituídos dos mesmos, especialmente derivados dos mesmos substituídos com hidrocarbila C<sub>1-10</sub> ou substituídos com tris(hidrocarbila C<sub>1-10</sub>)silila. Grupos  $\pi$ -ligados deslocalizados aniónicos preferidos são ciclopentadienila, pentametilciclopentadienila, tetrametilciclopentadienila, tetrametilsililciclopentadienila, indenila, 2,3-dimetilindenila, fluorenila, 2-metilindenila, 2-metil-4-fenilindenila, tetrahidrofluorenila, octahidrofluorenila, 1-indacenila, 3-pirrolidinoinden-1-ila, 3,4-(ciclopenta(1)fenantren-1-ila, e tetrahidroindenila.

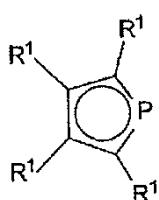
[0074] Os ligantes de boratabenzenila são ligantes

aniônicos que são análogos a benzeno contendo boro. São conhecidos no estado da técnica e foram descritos por G.Herberich, et al., em Organometallics, 14,1, 471-480 (1995). Ligantes de boratabenzenila preferidos correspondem à fórmula:



onde  $R^1$  é um substituinte inerte, preferivelmente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, halo ou germila, dito  $R^1$  tendo até 20 átomos não contando hidrogênio, e opcionalmente dois grupos  $R^1$  adjacentes podem ser unidos. Em complexos envolvendo derivados divalentes de tais grupos  $\pi$ -ligados deslocalizados, um átomo dos mesmos é ligado por meio de uma ligação covalente ou um grupo divalente covalentemente ligado a outro átomo do complexo, formando assim um sistema em ponte.

[0075] Fosfóis são ligantes aniónicos que são análogos a um grupo ciclopentadienila contendo fósforo. São conhecidos no estado da técnica e foram descritos em WO 98/50392 e em outros documentos. Ligantes de fosfol preferidos correspondem à fórmula:



onde  $R^1$  é conforme anteriormente definido.

[0076] Complexos de metal de transição preferidos para uso na presente invenção correspondem à fórmula  $MK_kX_xZ_z$  ou um dímero do mesmo, onde:

M é um metal do grupo 4;

K é um grupo contendo  $\pi$ -elétrons deslocalizados através dos quais K é ligado a M, dito grupo K contendo até 50 átomos não contando os átomos de hidrogênio, opcionalmente dois grupos K podem ser unidos para formar uma estrutura em ponte, e ainda opcionalmente um K pode ser ligado a X ou Z;

X em cada ocorrência é uma porção aniônica monovalente tendo até 40 átomos não de hidrogênio, opcionalmente um ou mais grupos X e um ou mais grupos K são unidos para formar um metalociclo, e ainda opcionalmente um ou mais grupos X e um ou mais grupos Z são unidos formando assim uma porção que é tanto covalentemente ligada a M como coordenada ao mesmo;

Z em cada ocorrência independentemente é um ligante doador neutro em base de Lewis de até 50 átomos não de hidrogênio contendo pelo menos um par de eletron não compartilhado através do qual Z é coordenado a M;

K é um número inteiro de 0 a 3;

x é um número inteiro de 1 a 4;

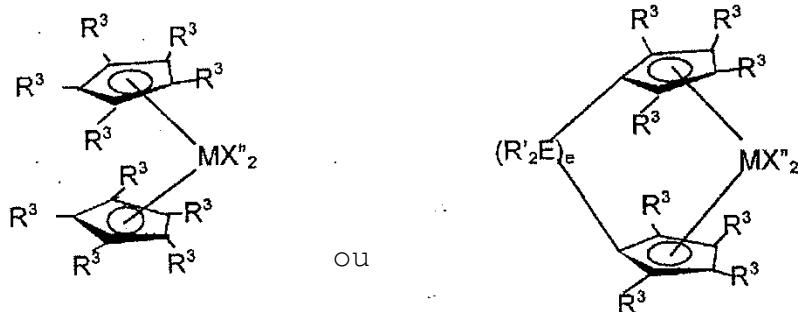
z é um número de 0 a 3; e

a soma k+x é igual ao estado de oxidação formal de M.

[0077] Complexos preferidos incluem os que contém um ou dois grupos K. Os últimos complexos citados incluem os que contém um grupo de ponte ligando os dois grupos K. Grupos de ponte preferidos são os que correspondem à fórmula  $(ER')_2$ , onde E é silício, germânio, estanho ou carbono, R' em cada ocorrência independentemente é hidrogênio ou um grupo selecionado de silila, hidrocarbila, hidrocarbiloxi e suas combinações, dito R' tendo até 30 átomos de carbono ou silício, e e é de 1 a 8. Preferivelmente, R' em cada ocorrência independentemente é metila, etila, propila,

benzila, ter-butila, fenila, metoxi, etoxi ou fenoxi.

[0078] Exemplos dos complexos contendo dois grupos K são compostos que correspondem à fórmula:



onde

M é titânio, zircônio ou háfnio, preferivelmente zircônio ou háfnio, no estado de oxidação formal +2 ou +4.

$R^3$  em cada ocorrência independentemente é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e suas combinações, dito  $R^3$  tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos  $R^3$  adjacentes juntos formam um derivado divalente (ou seja, um grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anel fundido, e

$X''$  em cada ocorrência independentemente é um grupo ligante aniónico de até 40 átomos não de hidrogênio ou dois grupos "X" juntos formam um grupo ligante aniónico divalente de até 40 átomos não de hidrogênio ou juntos são um dieno conjugado tendo de 4 a 30 átomos não de hidrogênio ligados por meio de  $\pi$ -elétrons deslocalizados a M, e como consequência M está no estado de oxidação formal +2, e

$R'$ , E e e são conforme anteriormente definido.

[0079] Ligantes em ponte representativos contendo dois grupos  $\pi$ -ligados são:

dimetilbis(ciclopentadienil)silano,

dimetilbis(tetrametilciclopentadienil)silano, dimetilbis(2-  
etilciclopentadien-1-il)silano, dimetilbis(2-t-  
butilciclopentadien-1-il)silano, 2,2-  
bis(tetrametilciclopentadienil)propano, dimetilbis(inden-1-  
il)silano, dimetilbis(tetrahidroinden-1-il)silano,  
dimetilbis(fluoren-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidrofluoren-  
1-il)silano, dimetilbis(2-metil-4-fenilinden-1-il)silano,  
dimetilbis(2-metilinden-1-il)silano,  
dimetil(ciclopentadienil)(fluoren-1-il)silano,  
dimetil(ciclopentadienil)(octahidrofluoren-1-il)silano,  
dimetil(ciclopentadienil)(tetrahidrofluoren-1-il)silano,  
(1,1,2,2-tetrametil)-1,2-bis(ciclopentadienil)disilano, (1,2-  
bis(ciclopentadienil)etano e dimetil(ciclopentadienil)-1-  
(fluoren-1-il)metano.

[0080] Grupos "X" preferidos são selecionados de grupos hidreto, hidrocarbila, silila, germila, halohidrocarbila, halosilila, sililhidrocarbila e aminohidrocarbila ou dois grupos "X" juntos formam um derivado divalente de um dieno conjugado ou ainda juntos formam um dieno conjugado  $\pi$ -ligado neutro. Os grupos "X" mais preferidos são os grupos hidrocarbila C<sub>1-20</sub>.

[0081] Exemplos de complexos metálicos da fórmula anteriormente citada para uso na presente invenção incluem:  
bis(ciclopentadienil)zircônio dimetila  
bis(ciclopentadienil)zircônio dibenzila,  
bis(diclopentadienil)zircônio metil benzina,  
bis(ciclopentadienil)zircônio metil fenila,  
bis(ciclopentadienil)zircônio difenila,  
bis(ciclopentadienil)titânio alila,  
bis(ciclopentadienil)zircônio metil metóxido,

cloreto de bis(ciclopentadienil)zircônio metila  
 bis(pentametilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
 bis(pentametilciclopentadienil)titânio dimetila,  
 bis(indenil)zircônio dimetila,  
 indenilfluorenilzircônio dimetila,  
 bis(indenil)zircônio metil(2-(dimetilamino)benzila),  
 bis(indenil)zircônio metil trimetilsilila,  
 bis(tetrahidroindenil)zircônio metil trimetilsilila,  
 bis(pentametilciclopentadienil)zircônio metil benzila,  
 bis(pentametilciclopentadienil)zircônio dibenzila,  
 bis(pentametilciclopentadienil)zircônio metil metóxido,  
 cloreto de bis(pentametilciclopentadienil)zircônio metila  
 bis(metiletilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
 bis(butilciclopentadienil)zircônio dibenzila,  
 bis(t-butilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
 bis(etiltetrametilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
 bis(metilpropilciclopentadienil)zircônio dibenzila,  
 bis(trimetilsililciclopentadienil)zircônio dibenzila,  
 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zircônio dimetila,  
 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titânio(III)alila  
 dicloreto de dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)zircônio  
 dicloreto de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)zircônio,  
 (metilenobis(tetrametilciclopentadienil)titânio(III)) 2-  
 (dimetilamino)benzila,  
 (metilenobis(n-butilciclopentadienil)titânio(III)) 2-  
 (dimetilamino)benzila,  
 cloreto de dimetilsililbis(indenil)zircônio benzila,  
 dimetilsililbis(2-metilindenil)zircônio dimetila,  
 dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zircônio dimetila,

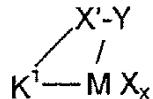
dimetilsililbis(2-metilindenil)zircônio-1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zircônio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zircônio(II)1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zircônio dimetila,  
 dimetilsililbis(fluorenil)zircônio dimetila,  
 dimetilsilil-bis(tetrahidrofluorenil)zircônio  
 bis(trimetilsilila),  
 (isopropilideno)(ciclopentadienil)(fluorenil)zircônio  
 dibenzila, e  
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluorenil)  
 zircônio dimetila.

[0082] Uma outra classe de complexos metálicos utilizada na presente invenção correspondem à fórmula precedente:  $MKZ_zX_x$  ou um dímero dos mesmos, onde M, K, X, x e z são conforme anteriormente definido, e Z é um substituinte de até 50 átomos não de hidrogênio que juntamente com K forma um metalociclo com M.

[0083] Substituintes Z preferidos incluem grupos contendo até 30 átomos não de hidrogênio compreendendo pelo menos um átomo que é oxigênio, enxofre, boro ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica de Elementos, diretamente ligado a K, e um átomo diferente, selecionado do grupo consistindo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre que é covalentemente ligado a M.

[0084] Mais especificamente, essa classe de complexos metálicos do Grupo 4 usados de acordo com a presente invenção inclui "catalisadores de geometria forçada" correspondendo à

fórmula:



onde:

M é titânio ou zircônio, preferivelmente titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4;

$K^1$  é um grupo ligante  $\pi$ -ligado, deslocalizado opcionalmente substituído com de 1 a 5 grupos  $R^2$ ,

$R^2$  em cada ocorrência independentemente é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e suas combinações, dito  $R^2$  tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos  $R^2$  adjacentes juntos formam um derivado divalente (ou seja, um grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anel fundido,

cada X é um grupo halo, hidrocarbila, hidrocarbiloxi ou silila, dito grupo tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos X juntos formam um dieno  $C_{5-30}$  conjugado neutro, ou um derivado divalente do mesmo;

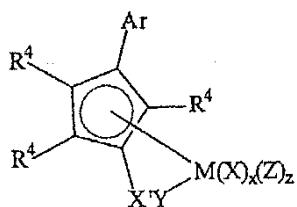
x é 1 ou 2;

Y é  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR'-$ ,  $-PR'-$ ; e

$X'$  é  $SiR'_2$ ,  $CR'_2$ ,  $SiR'_2SiR'_2$ ,  $CR'_2CR'_2$ ,  $CR'=CR'$ ,  $CR'_2SiR'_2$  ou  $GeR'_2$ , onde

$R'$  em cada ocorrência independentemente é hidrogênio ou um grupo selecionado de silila, hidrocarbila, hidroxicarbiloxi, e suas combinações, dito  $R'$  tendo até 30 átomos de carbono ou silício.

[0085] Exemplos específicos dos complexos metálicos de geometria forçada anteriormente citados incluem compostos que correspondem à fórmula:



onde:

$Ar$  é um grupo arila de 6 a 30 átomos não contando hidrogênio;  
 $R^4$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio,  $Ar$ , ou  
um grupo que não  $Ar$  selecionado de hidrocarbila,  
trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilgermila, haleto,  
hidrocarbiloxy, trihidrocarbilsiloxi,  
bis(trihidrocarbilsili)amino, di(hidrocarbil)amino,  
hidrocarbadiilamino, hidrocarbilimino,  
di(hidrocarbil)fosfino, hidrocarbadiilfosfino,  
hidrocarbilsulfido, hidrocarbila substituído com halo,  
hidrocarbila substituído com hidrocarbiloxy, hidrocarbila  
substituído com trihidrocarbilsilila, hidrocarbila  
substituído com trihidrocarbilsiloxi, hidrocarbila  
substituído com bis(trihidrocarbilsilil)amino, hidrocarbila  
substituído com di(hidrocarbil)amino, hidrocarbila  
substituído com hidrocarbilenoamino, hidrocarbila substituído  
com di(hidrocarbil)fosfino, hidrocarbila substituído com  
hidrocarbilenofosfino, ou hidrocarbila substituído com  
hidrocarbilsulfido, dito grupo  $R$  tendo até 40 átomos não  
contando os átomos de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos  
 $R^4$  adjacentes podem ser unidos para formar um grupo de anel  
fundido policíclico;

$M$  é titânio,

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

$Y$  é  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-PR^5-$ ,  $-NR^5_2$  ou  $-PR^5_2$ ;

$R^5$ , independentemente em cada ocorrência, é hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, ou trihidrocarbilsililhidrocarbila, dito  $R^5$  tendo até 20 átomos que não de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos  $R^5$  ou  $R^5$  juntos com Y ou Z formam um sistema de anel;

$R^6$  independentemente em cada ocorrência, é hidrogênio ou membro selecionado de hidrocarbila, hidrocarbiloxy, silila, alquila halogenado, arila halogenado,  $-NR^5_2$ , e suas combinações, dito  $R^6$  tendo até 20 átomos que não de hidrogênio, e opcionalmente, dois grupos  $R^6$  ou  $R^6$  juntamente com Z formam um sistema de anel;

Z é um dieno neutro ou uma base de Lewis monodentada ou polidentada opcionalmente ligada a  $R^5$ ,  $R^6$  ou X;

X é hidrogênio, um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos não contando hidrogênio, ou dois grupos X são unidos formando assim um grupo ligante divalente;

X é 1 ou 2; e

z é 0, 1 ou 2.

[0086] Exemplos preferidos dos complexos metálicos anteriormente citados são substituídos nas posições 3 e 4 de um grupo ciclopentadienila ou indenila com um grupo Ar.

[0087] Exemplos dos complexos metálicos anteriormente citados incluem:

dicloreto de (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio,

(3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,

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

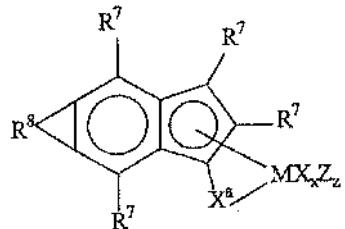
dicloreto de (3-pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-

butilamido)silano titânio;  
(3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
(3(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il))dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;  
dicloreto de (3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio;  
(3(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
(3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;  
dicloreto de (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio,  
(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,3-pentadieno;  
dicloreto de (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio;  
(3-(3-N,N-dimetilamino)fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
(3-(3-N,N-dimetilamino)fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;  
dicloreto de (3-(4-metoxifenil)-4-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio,  
(3-(4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido) silano titânio dimetila,  
(3-4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;  
dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-

butilamido)silano titânio,  
(3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
(3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;  
dicloreto de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio,  
(3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
(3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;  
dicloreto de 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio,  
2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;  
dicloreto de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio,  
((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;  
dicloreto de (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio;  
(2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila,  
(2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(t-

butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio, (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila, (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; dicloreto de (2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio, (2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila, (2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno; dicloreto de (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio, (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio dimetila, e (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

[0088] Exemplos adicionais de complexos metálicos apropriados para uso na presente invenção são os complexos policílicos que correspondem à fórmula:



onde M é titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4; R<sup>7</sup> independentemente em cada ocorrência é hidreto, hidrocarbila, silila, germila, haleto, hidroxicarbiloxi, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbil)amino,

hidrocarbilenoamino, di(hidrocarbil)fosfino, hidrocarbileno-fosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbila substituído com halo, hidrocarbila substituído com hidrocarbiloxy, hidrocarbila substituído com silila, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsiloxi, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsililamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbil)amino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenoamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbil)fosfino, hidrocarbila substituído com hidrocarbileno-fosfino, ou hidrocarbila substituído com hidrocarbilsulfido, dito grupo R<sup>7</sup> tendo até 40 átomos não contando os de hidrogênio, e opcionalmente dois ou mais dos grupos anteriormente citados podem, juntos, formar um derivado divalente;

R<sup>8</sup> é um grupo hidrocarbileno divalente ou hidrocarbileno substituído formando um sistema fundido com o restante do complexo metálico, dito R<sup>8</sup> contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio;

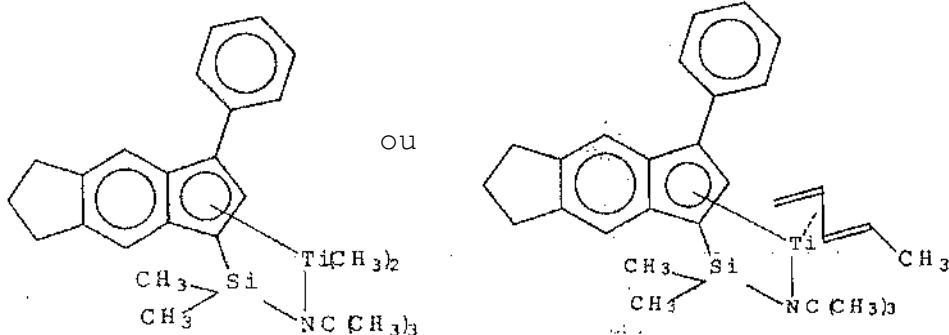
X<sup>a</sup> é uma porção divalente, ou uma porção compreendendo uma ligação  $\sigma$  e um par de dois elétrons neutros capaz de formar uma ligação coordenada-covalente a M, dito X<sup>a</sup> compreendendo boro, ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos, e também compreendendo fósforo, enxofre ou oxigênio;

X é um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos exclusivo da classe de ligantes que são grupos ligantes  $\pi$ -ligados, deslocalizados e cílicos e opcionalmente dois grupos X juntos formam um grupo ligante divalente;

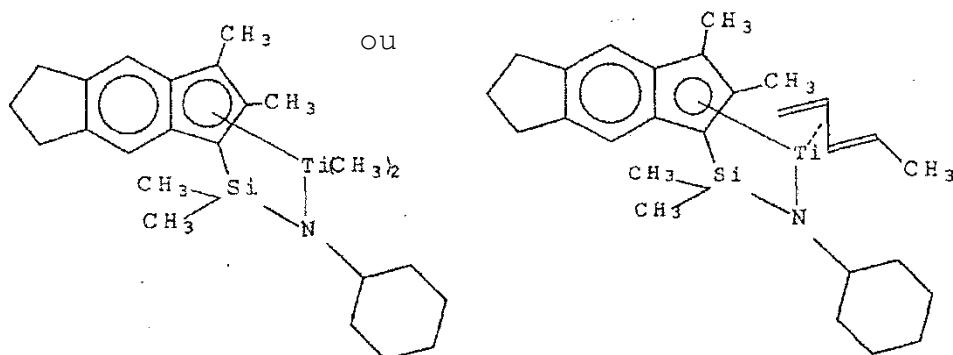
Z independentemente em cada ocorrência é um composto ligante neutro tendo até 20 átomos;

X é 0, 1 ou 2; e  
z é zero ou 1.

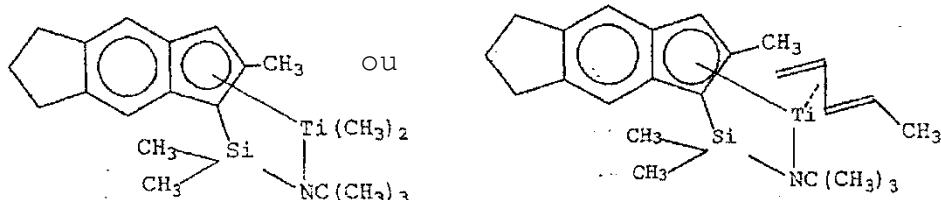
[0089] Exemplos preferidos de tais complexos são os complexos de s-indcenila substituído com 3-fenila correspondendo às fórmulas:



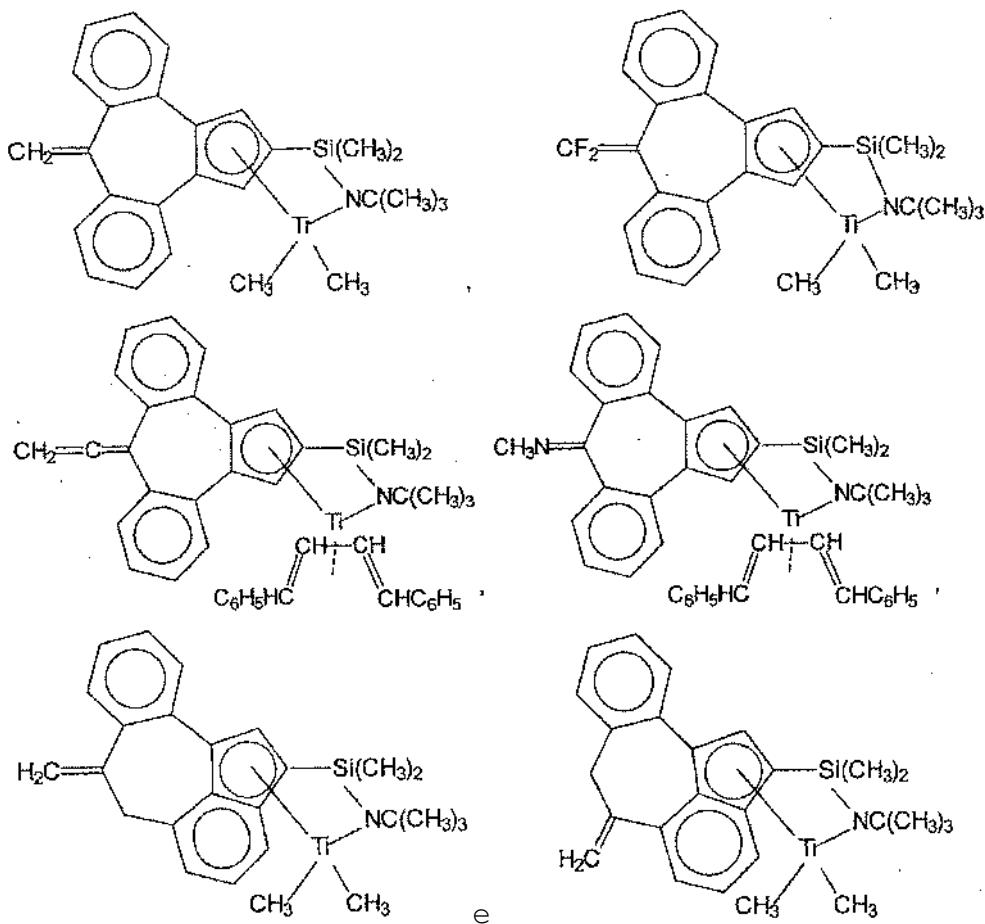
complexos de s-indenila substituído com 2,3-dimetila correspondendo às fórmulas:



ou complexos de s-indenila substituído com 2-metila correspondendo às fórmulas:



[0090] Exemplos adicionais de complexos metálicos que são proveitosamente empregados de acordo com a invenção incluem os da fórmula:



[0091] Complexos metálicos específicos incluem:

(8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (II) 1,3-pentadieno,

(8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,

dicloreto de (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio,

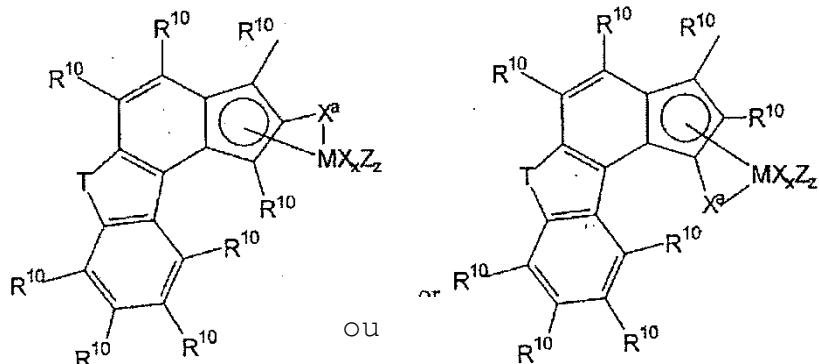
(8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (IV) dimetila,

(8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-

dimetiletil)dimetilsilanamido titânio(IV) dibenzila,  
 (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (II) 1,3-pentadieno,  
 (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzila,  
 dicloreto de (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (IV),  
 (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio(IV) dimetila,  
 (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (IV) dibenzila,  
 (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (II) 1,3-pentadieno,  
 (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (III) 2-(N,N-dimethylamino)benzila,  
 dicloreto de (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio,  
 (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamido titânio (IV) dimetila,  
 (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-

dimetiletítil)dimetilsilanamido titânio (IV) dibenzila,  
 (8-difluorometíleno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletítil)dimetilsilanamido titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (8-difluorometíleno-1,8-dihidrodibenzo(e,h)azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletítil)dimetilsilanamido titânio (II) 1,3-pentadieno,  
 (8-difluorometíleno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletítil)dimetilsilanamido titânio (III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,  
 dicloreto de (8-difluorometíleno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletítil)dimetilsilanamido titânio,  
 (8-difluorometíleno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletítil)dimetilsilanamido titânio (IV) dimetila,  
 (8-difluorometíleno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletítil)dimetilsilanamido titânio (IV) dibenzila e suas misturas, especialmente misturas de isômeros posicionais.

[0092] Outros exemplos ilustrativos de complexos metálicos para uso de acordo com a presente invenção correspondem à fórmula:



onde M é titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4;  
 T é -NR<sup>9-</sup> ou -O-;

$R^9$  é hidrocarbila, silila, germila, dihidrocarbilborila, ou halohidrocarbila ou até 10 átomos não contando hidrogênio;  $R^{10}$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilsililhidrocarbila, germila, haleto, hidrocarbilozi, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbil)amino, hidrocarbilenoamino, di(hidrocarbil)fosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilenofosfino, hidrocarbila substituído com halo, hidrocarbila substituído com hidrocarbilozi, hidrocarbila substituído com silila, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsiloxi, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsililamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbil)amino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenoamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbil)fosfino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenofosfino, ou hidrocarbila substituído com hidrocarbilsulfido, dito grupo  $R^{-10}$  tendo até 40 átomos não contando os átomos de hidrogênio, e opcionalmente dois ou mais dos grupos  $R^{10}$  adjacentes anteriormente citados podem juntos formar um derivado divalente formando assim um anel fundido saturado ou insaturado.

$X^a$  é uma porção divalente desprovida de  $\pi$ -elétrons deslocalizados, ou tal porção compreendendo uma ligação  $\sigma$  e um par de dois elétrons neutros capaz de formar uma ligação coordenada-covalente a M, dito  $X'$  compreendendo hidrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio;

X é um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos exclusive da classe de ligantes que são grupos ligantes cílicos ligados a M através de  $\pi$ -elétrons deslocalizados ou

dois grupos X juntos são um grupo ligante aniónico divalente; Z independentemente em cada ocorrência é um composto ligante neutro tendo até 20 átomos,

x é 0, 1, 2, ou 3; e

z é 0 ou 1.

[0093] É altamente preferido que T seja =N(CH<sub>3</sub>), X seja halo ou hidrocarbila, x é 2, X' seja dimetilsilano, z seja 0 e R<sup>10</sup> em cada ocorrência seja hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbiloxy, dihidrocarbilamino, hidrocarbilenoamino, grupo hidrocarbila substituído com dihidrocarbilamino, ou grupo hidrocarbila substituído com hidrocarbilenoamino de até 20 átomos não contando os de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R<sup>10</sup> podem ser unidos.

Complexos metálicos ilustrativos das fórmulas anteriormente apresentadas que podem ser empregados na prática da presente invenção, incluem ainda os seguintes compostos:

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilidoindo)-(3H)-indeno-2-il) silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2'3'] (1-metilidoindol)-(3H)-indeno-2-il) silano titânio (II) 1,3-pentadieno,

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il) silano titânio (III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,

dicloreto de (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il) silano titânio (IV),

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il) silano titânio (IV) dimetila,

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il) silano titânio (IV) dibenzila

(t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (IV) bis(trimetilsilila),  
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (II) 1,3-pentadieno,  
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,  
 dicloreto de (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (IV),  
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (IV) dimetila,  
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (IV) dibenzila,  
 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (IV) bis(trimetilsilila),  
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butanodieno,  
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silano titânio (II) 1,3-pentadieno,  
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-

metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,  
 dicloreto de (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (IV),  
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (IV) dimetila,  
 (t-butilamido)di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (IV)  
 dibenzila,  
 (t-butilamido) di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (IV)  
 bis(trimetilsilila),  
 (ciclohexilamido) di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (ciclohexilamido) di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (II) 1,3-pentadieno,  
 (ciclohexilamido) di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (III) 2-(N,N-dimetilamino)benzila,  
 dicloreto de (ciclohexilamido) di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (IV),  
 (ciclohexilamido) di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (IV) dimetila,  
 (ciclohexilamido) di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il) silano titânio (IV)  
 dibenzila; e

(ciclohexilamido) di(p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silano titânio (IV) bis(trimetilsilila).

Complexos metálicos ilustrativos do Grupo 4 que podem ser empregados na prática da presente invenção incluem ainda:

(ter-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitânio dimetila,  
 (ter-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitânio dimetila,  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio dibenzila,  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio dimetila,  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)1,2-etanodiiitânio dimetila,  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-indenil)dimetilsilanotitânio dimetila,  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)dimetilsilano titânio (III) 2-(dimetilamino)benzila;  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)dimetilsilano titânio (III) alila,  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)dimetilsilano titânio (III) 2,4-dimetilpentadienila,  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)dimetilsilano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido)(tetrametil-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)dimetilsilano titânio (II) 1,3-pentadieno,  
 (ter-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilano titânio (II)

2,4-hexadieno;  
 (ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilano titânio (IV)

2,3-dimetil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilano titânio (IV)

isopreno,  
 (ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilano titânio (IV)

1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilano titânio (IV)

2,3-dimetil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilano titânio (IV)

isopreno,  
 (ter-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilano titânio (IV) dimetila,

(ter-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilano titânio (IV) dibenzila,

(ter-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilano titânio (IV) 1,3-butadieno,

(ter-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilano titânio (II) 1,3-pentadieno,

(ter-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilano titânio (II) 1,3-pentadieno,

(ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilano titânio (IV) dimetila,

(ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilano titânio (IV) dibenzila,

(ter-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

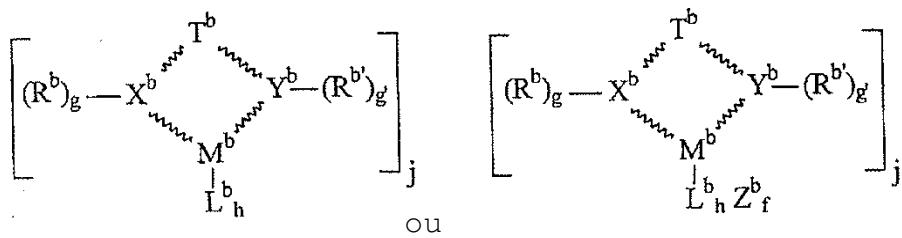
(ter-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilano titânio

(II) 1,3-pentadieno,  
 (ter-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilano titânio  
 (II) 2,4-hexadieno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetil-  
 silano titânio (IV) 1,3-butadieno.  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetil-  
 silano titânio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetil-  
 silano titânio (IV) isopreno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetil-  
 silano titânio (II) 1,4-dibenzil-1,3-butadieno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetil-  
 silano titânio (II) 2,4-hexadieno,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil)dimetil-  
 silano titânio (II) 3-metil-1,3-pentadieno,  
 (ter-butilamido) (2,4-dimetilpentadien-3-  
 il)dimetilsilanotitânio dimetila,  
 (ter-butilamido) (6,6-dimetilciclohexadienil)dimetilsilano  
 titânio dimetila,  
 (ter-butilamido) (1,1-dimetil-2,3,4,9,10, $\eta$ -1,4,5,6,7,8-  
 hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilano titânio dimetila,  
 (ter-butilamido) (1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10, $\eta$ -1,4,5,6,7,8-  
 hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitânio dimetila  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil  
 metilfenilsilano titânio (IV)dimetila,  
 (ter-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil  
 metilfenilsilano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,  
 1-(ter-butilamido)-2-(tetrametil- $\eta^5$ -  
 ciclopentadienil)etanodiiltitânio (IV)dimetila, e  
 1-(ter-butilamido)-2-(tetrametil- $\eta^5$ -

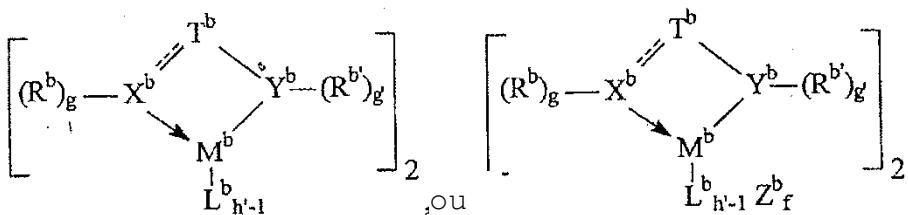
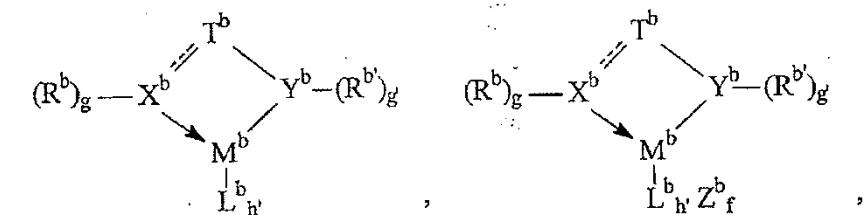
ciclopentadienil)etanodiiltitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.

[0094] Outros complexos  $\pi$ -ligados deslocalizados, especialmente os que contém outros metais do Grupo 4, serão obviamente evidentes para o habilitado na técnica, e são descritos entre outros documentos, em: WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 e patentes americanas 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704, e 5.470.993.

[0095] Exemplos adicionais de complexos metálicos que são proveitosamente empregados na presente invenção incluem os compostos polivalentes em base de Lewis correspondendo à fórmula:



preferivelmente,



onde  $T^b$  é um grupo de ponte, preferivelmente contendo 2 ou mais átomos que não de hidrogênio,

$X^b$  e  $Y^b$  são, cada qual, independentemente selecionados do

grupo consistindo de nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo; mais preferivelmente, tanto X<sup>b</sup> como Y<sup>b</sup> são nitrogênio, R<sup>b</sup> e R<sup>b'</sup> independentemente em cada ocorrência são hidrogênio ou grupos hidrocarbila C<sub>1-50</sub>, opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou derivados inertemente substituídos dos mesmos. Exemplos não restritivos de grupos R<sup>6</sup> e R<sup>b'</sup> adequados incluem grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, (poli)alquilarila, e cicloalquila, bem como derivados dos mesmos substituídos com nitrogênio, fósforo, oxigênio e halogênio. Exemplos específicos de grupos R<sub>b</sub> e R<sub>b'</sub> apropriados incluem metila, etila, isopropila, octila, fenila, 2,6-dimetilfenila, 2,6-di(isopropil)fenila, 2,4,6-trimetilfenila, pentafluorofenila, 3,5-trifluorometilfenila, e benzila;

g é 0 ou 1;

M<sup>b</sup> é um elemento metálico selecionado dos grupos de 3 a 15,

ou a série de lantanídeos da Tabela Periódica dos Elementos.

Preferivelmente, M<sup>b</sup> é um metal do Grupo 3-13, mais preferivelmente M<sup>b</sup> é um metal do Grupo 4-10;

L<sup>b</sup> é um ligante aniônico monovalente, divalente, ou trivalente contendo de 1 a 50 átomos, não contando hidrogênio. Exemplos de grupos L<sup>b</sup> adequados incluem haleto; hidreto; hidrocarbila, hidrocarbiloxi; di(hidrocarbil)amido, hidrocarbilenoamido, di(hidrocarbil)fosfido;

hidrocarbilsulfido; hidrocarbiloxi, tri(hidrocarbilsilil)alquila; e carboxilatos. Grupos L<sup>b</sup> mais preferidos são alquila C<sub>1-20</sub>, aralquila C<sub>7-20</sub> e cloreto;

h é um número inteiro de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 1 a 3, e j é 1 ou 2, com um valor h x j selecionado para prover balanço de carga;

$Z^b$  é um grupo ligante neutro coordenado a  $M^b$ , e contendo até 50 átomos não contando os de hidrogênio. Grupos  $Z^b$  preferidos incluem aminas alifáticas e aromáticas, fosfinas, e éteres, alquenos, alcadienos, e derivados inertemente substituídos dos mesmos. Substituintes inertes adequados incluem grupos halogênio, alcoxi, ariloxi, alcoxcarbonila, ariloxicarbonila, di(hidrocarbil)amina, tri(hidrocarbil)silila, e nitrila. Grupos  $Z^b$  preferidos incluem trifenilfosfina, tetrahidrofurano, piridina, e 1,4-difenilbutadieno;

$f$  é um número inteiro de 1 a 3;

dois ou três de  $T^b$ ,  $R^b$  e  $R'^b$  podem ser unidos para formar uma estrutura de anel simples ou múltiplo;

$h$  é um número inteiro de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 1 a 3;

^^^^^ indica qualquer forma de interação eletrônica compreendendo atração de Coulomb líquida especialmente ligações coordenadas e covalentes, incluindo ligações múltiplas;

as setas significam ligações coordenadas; e

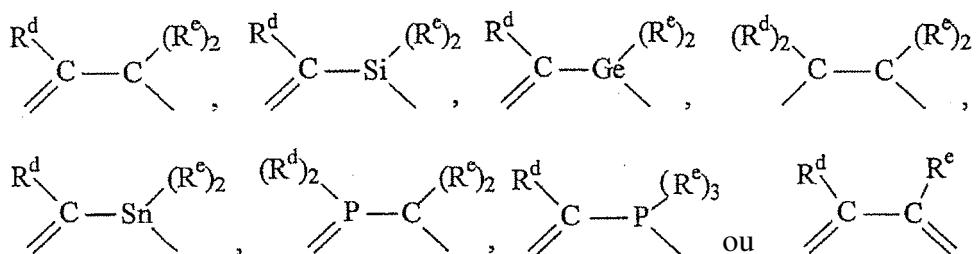
as linhas pontilhadas indicam ligações duplas opcionais.

[0096] Em uma concretização, é preferido que  $R^b$  tenha impedimento estérico relativamente baixo com respeito a  $X^b$ . Nesta concretização, os grupos  $R^b$  mais preferidos são grupos alquila de cadeia linear, grupos alquenila de cadeia linear, grupos alquila de cadeia ramificada, onde o ponto de ramificação mais próximo é de pelo menos 3 átomos removidos de  $X^b$  e derivados dos mesmos substituídos com halo, dihidrocarbilamino, alcoxi ou trihidrocarbilsilila. Nesta concretização, os grupos  $R^b$  altamente preferidos são os

grupos alquila C<sub>1-8</sub> de cadeia linear.

[0097] Ao mesmo tempo, nesta concretização, R<sup>b</sup>, preferivelmente possui impedimento estérico relativamente alto com respeito a Y<sup>b</sup>. Exemplos não restritivos de grupos R<sup>b</sup> apropriados para esta concretização incluem grupos alquila ou alquenila contendo um ou mais centros de carbono secundários ou terciários, cicloalquila, arila, alcarila, grupos heterocíclicos alifáticos ou aromáticos, grupos oligoméricos, poliméricos ou cílicos orgânicos ou inorgânicos, e derivados dos mesmos substituídos com halo, dihidrocarbilamino, alcoxi ou trihidrocarbilsilila. Grupos R<sup>b</sup> preferidos nesta concretização, contém de 3 a 40, mais preferivelmente de 3 a 30, e o mais preferivelmente de 4 a 20 átomos não contando hidrogênio e são ramificados ou cílicos.

[0098] Exemplos de grupos T<sup>b</sup> preferidos são estruturas que correspondem às seguintes fórmulas:

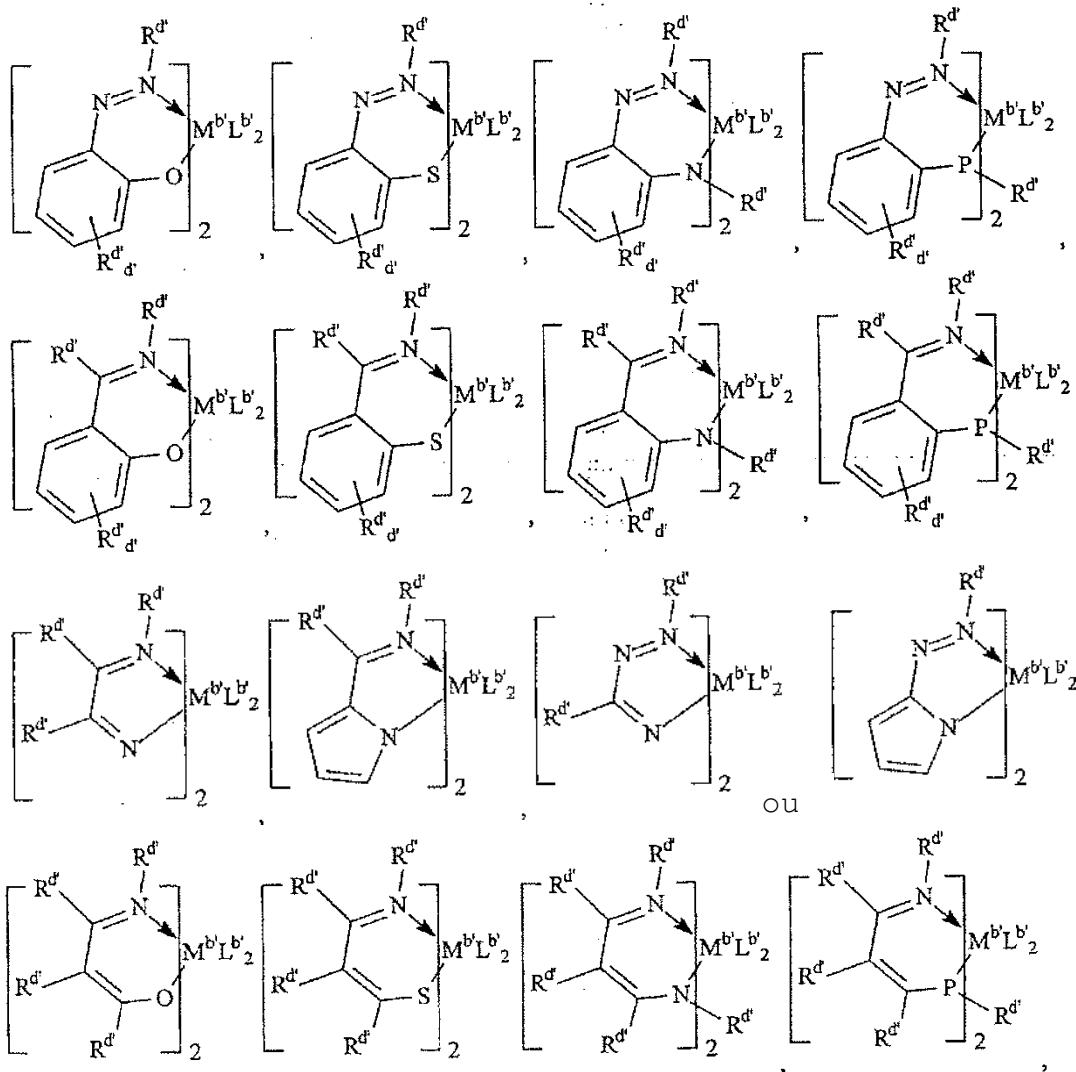


onde:

[0099] Cada R<sup>d</sup> é grupo hidrocarbila C<sub>1-10</sub>, preferivelmente metila, etila, n-propila, i-propila, t-butila, fenila, 2,6-dimetilfenil, benzila ou tolila. Cada R<sup>e</sup> é hidrocarbila C<sub>1-10</sub>, preferivelmente metila, etila, n-propila, i-propila, t-butila, fenila, 2,6-dimetilfenila, benzila, ou tolila. Além disso, dois ou mais grupos R<sup>d</sup> ou R<sup>e</sup> ou misturas de grupos Rd e Rd podem, juntos, formar um derivado polivalente de um grupo hidrocarbila, tal como 1,4-butileno, 1,5-pentileno, ou

um grupo hidrocarbila ou heterohidrocarbila polivalente, de anel fundido, multicíclico, tal como naftaleno-1,8-diila.

[0100] Exemplos preferidos dos complexos polivalentes em base de Lewis anteriormente citados incluem:



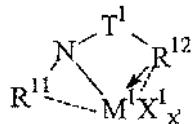
onde R<sup>d</sup>, em cada ocorrência é independentemente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio e grupos hidrocarbila C<sub>1-50</sub> opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos, ou derivados inertemente substituídos dos mesmos, ou ainda opcionalmente, dois grupos R<sup>d</sup> adjacentes, podem, juntos, formar um grupo de ponte divalente;

d' é 4;

$M^b$  é um metal do grupo 4, preferivelmente titânio ou hafnio ou um metal do Grupo 10, preferivelmente Ni ou Pd;

$L^b$  é um ligante monovalente de até 50 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente haleto ou hidrocarbila, ou dois grupos  $L^b$  juntos são um grupo ligante divalente ou neutro, preferivelmente um grupo hidrocarbileno  $C_{2-50}$ , hidrocarbadiila ou dieno.

[0101] Os compostos polivalentes em base de Lewis para uso na presente invenção especialmente incluem derivados de metal do Grupo 4, especialmente derivados de hafnio de compostos de heteroarila substituídos com hidrocarbilamina correspondendo à fórmula:



onde:

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

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

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

$M^1$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente hafnio;

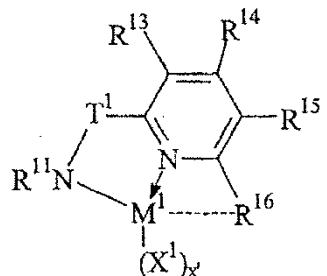
$X^1$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

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

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0102] Complexos preferidos são aqueles onde a formação de ligante resulta da eliminação de hidrogênio do grupo amina e opcionalmente da perda de um ou mais grupos adicionais, especialmente de R<sup>12</sup>. Além disso, a doação de elétrons da funcionalidade de base de Lewis, preferivelmente um par de elétrons provê estabilidade adicional ao centro metálico.

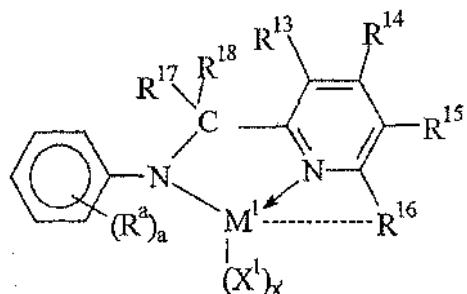
Complexos metálicos preferidos correspondem à fórmula:



onde:

M<sup>1</sup>, X<sup>1</sup>, x', R<sup>11</sup> e T<sup>1</sup> são conforme previamente definido, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> e R<sup>16</sup> são hidrogênio, halo, ou um grupo alquila, cicloalquila, heteroalquila, heterocicloalquila, arila ou silila de até 20 átomos não contando hidrogênio, ou grupos R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, ou R<sup>16</sup> adjacentes podem ser unios para assim formar derivados de anel fundido, e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de par de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0103] Os exemplos mais preferidos dos complexos metálicos anteriormente citados correspondem à fórmula:



onde

$M^1$ ,  $X^1$  e  $x'$  são conforme previamente definido,

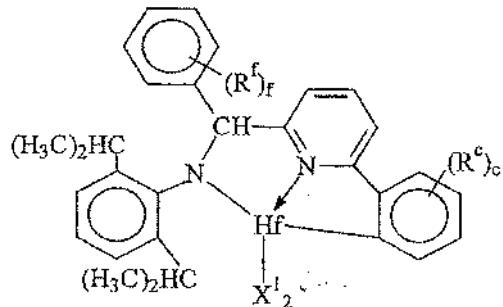
$R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  são conforme previamente definido, preferivelmente  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  e  $R^{15}$  são hidrogênio ou alquila  $C_{1-4}$ , e  $R^{16}$  é arila  $C_{6-20}$ , o mais preferivelmente naftalenila;

$R^a$  independentemente em cada ocorrência é alquila  $C_{1-4}$ , e a é 1-5, o mais preferivelmente  $R^a$  em duas posições orto para o nitrogênio é isopropila ou t-butila;

$R^{17}$  e  $R^{18}$  independentemente em cada ocorrência são hidrogênio, halogênio, ou um grupo alquila  $C_{1-20}$  ou arila, o mais preferivelmente um de  $R^{17}$  e  $R^{18}$  é hidrogênio e o outro é um grupo arila  $C_{6-20}$ , especialmente 2-isopropila, fenila ou um grupo arila policíclico fundido, o mais preferivelmente um grupo antracenila, e

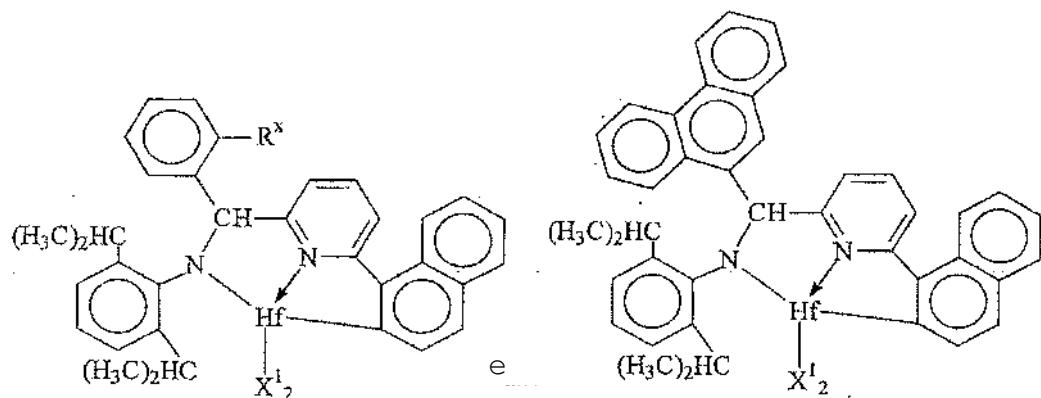
ligações, ligações opcionais e interações doadoras de par de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0104] Os complexos metálicos altamente preferidos para uso na presente invenção correspondem à fórmula:



onde  $X^1$  em cada ocorrência é haleto, N,N-dimetilamido, ou alquila C<sub>1-4</sub>, e preferivelmente cada ocorrência  $X^1$  é metila; R<sup>f</sup> independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, alquila C<sub>1-20</sub>, ou arila C<sub>6-20</sub>, ou dois grupos R<sup>f</sup> adjacentes são unidos formando assim um anel, e f é 1-5; e R<sup>c</sup> independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, alquila C<sub>1-20</sub>, ou arila C<sub>6-20</sub> ou dois grupos adjacentes R<sup>c</sup> são unidos para assim formar um anel, e c é 1-5.

[0105] Os exemplos mais altamente preferidos de complexos metálicos para uso de acordo com a presente invenção são complexos da seguinte fórmula:



onde R<sup>x</sup> é alquila C<sub>1-4</sub> ou cicloalquila, preferivelmente metila, isopropila, t-butila ou ciclohexila; e X<sup>1</sup> em cada ocorrência é haleto, N,N-dimetilamido, ou alquila C<sub>1-4</sub>, preferivelmente metila.

[0106] Exemplos de complexos metálicos proveitosamente empregados de acordo com a presente invenção incluem:

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(o-tolil)]( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)háfnio dimetila;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(o-tolil)]( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)háfnio di(N,N-dimetilamido);

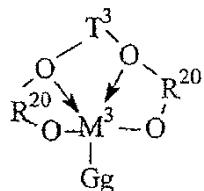
Dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido (o-tolil)]( $\alpha$ -

naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)háfnio;  
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio dimetila;  
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio di(N,N-dimetilamido);  
 dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio  
 Dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio;  
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio dimetila;  
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio di(N,N-dimetilamido); e  
 dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio.

[0107] Sob as condições de reação utilizadas para preparar os complexos metálicos usados na presente invenção, o hidrogênio da posição 2 do grupo  $\alpha$ -naftaleno substituído na posição 6 do grupo piridin-2-ila é submetido à eliminação, formando assim de forma exclusiva os complexos metálicos, sendo que o metal é covalentemente ligado tanto ao grupo amida resultante como à posição 2 do grupo  $\alpha$ -naftalenila, bem como estabilizado por coordenação ao átomo de nitrogênio do piridinila através do par de elétrons do átomo de nitrogênio.

[0108] Complexos metálicos adicionais apropriados de bases

de Lewis polivalentes para uso na presente invenção incluem os compostos correspondentes à fórmula:



onde:

$R^{20}$  é um grupo aromático ou aromático inertemente substituído contendo de 5 a 20 átomos não contando hidrogênio, ou um derivado polivalente do mesmo;

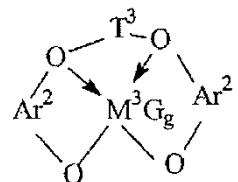
$T^3$  é um grupo hidrocarbíleno ou silano tendo de 1 a 20 átomos não contando hidrogênio ou um derivado inertemente substituído do mesmo;

$M^3$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente zircônio ou háfnio;  $G$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico; preferivelmente um grupo haleto, hidrocarbila ou dihidrocarbilamida tendo até 20 átomos não contando hidrogênio;

$g$  é um número de 1 a 5, indicando o número de tais grupos  $G$ ; e

ligações e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas ou setas, respectivamente.

[0109] Preferivelmente, tais complexos correspondem à fórmula:



onde:

$T^3$  é um grupo de ponto divalente de 2 a 20 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente um grupo alquíleno  $C_{3-6}$

substituído ou não substituído; e

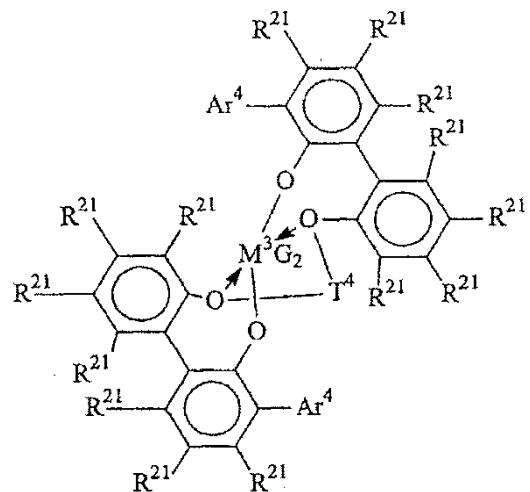
$\text{Ar}^2$  independentemente em cada ocorrência é um grupo arileno ou um grupo arileno substituído com alquila ou arila de 6 a 20 átomos não contando hidrogênio;

$\text{M}^3$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente háfnio ou zircônio;  $\text{G}$  independentemente em cada ocorrência é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

$\text{g}$  é um número de 1 a 5 indicando o número de tais grupos  $\text{X}$ ; e

interações doadoras de elétrons são representadas por setas.

[0110] Exemplos preferidos de complexos metálicos da fórmula anteriormente apresentada incluem os seguintes compostos:



onde  $\text{M}^3$  é Hf ou Zr;

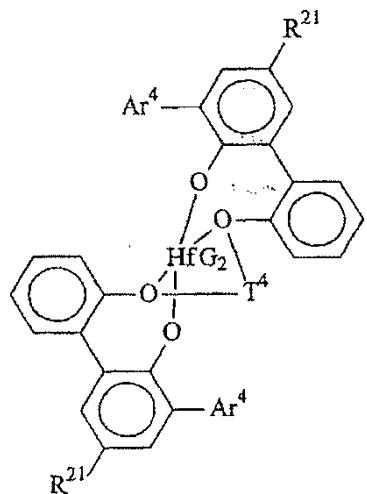
$\text{Ar}^4$  é arila  $\text{C}_{6-20}$  ou derivados inertemente substituídos do mesmo, especialmente 3,5-di(isopropil)fenil, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, ou antracen-5-ila e

$\text{T}^4$  independentemente em cada ocorrência compreende um grupo alquíleno  $\text{C}_{3-6}$ , um grupo cicloalquíleno  $\text{C}_{3-6}$  ou um derivado inertemente substituído do mesmo;

$R^{21}$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halo, hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, ou trihidrocarbilsililhidrocarbila de até 50 átomos não contando hidrogênio; e

$G$ , independentemente em cada ocorrência é halo ou um grupo hidrocarbila ou trihidrocarbilsilila de até 20 átomos não contando hidrogênio, ou 2 grupos  $G$  juntos são um derivado divalente dos grupos hidrocarbila ou trihidrocarbilsilila anteriormente citados.

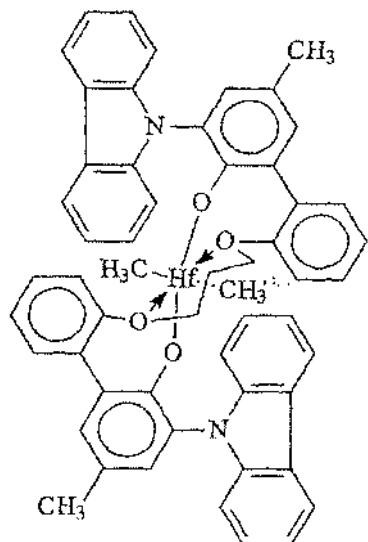
[0111] Especialmente preferidos são os compostos da fórmula:



onde  $Ar^4$  é 3,5-di(isopropil)fenil, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, ou antracen-5-ila,

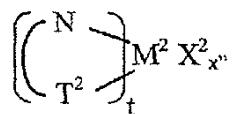
$R^{21}$  é hidrogênio, halo ou alquila  $C_{1-4}$ , especialmente metila  $T^4$  é propan-1,3-diila ou butan-1,4-diila, e  $G$  é cloro, metila ou benzila.

[0112] Um complexo metálico o mais altamente preferido da fórmula anterior é:



[0113] Os complexos polivalentes em base de Lewis anteriormente citados são convenientemente preparados através de procedimentos padrão de metalação e troca de ligante envolvendo uma fonte de metal do Grupo 4 e a fonte ligante polifuncional neutra. Além disso, os complexos podem também ser preparados por meio de um processo de eliminação de amida e hidrocarbilação iniciando a partir de tetraamida de metal de grupo 4 correspondente e um agente hidrocarbilante, tal como trimetilalumínio. Outras técnicas podem ser também utilizadas. Esses complexos são conhecidos nos relatórios das patentes americanas 6.320.005, 6.103.657, WO 02/38628, WO 03/40195 e US 04/0220050 entre outras.

[0114] Compostos metálicos adicionais apropriados para uso na presente invenção incluem derivados de metal do Grupo 4-10 correspondendo à fórmula:



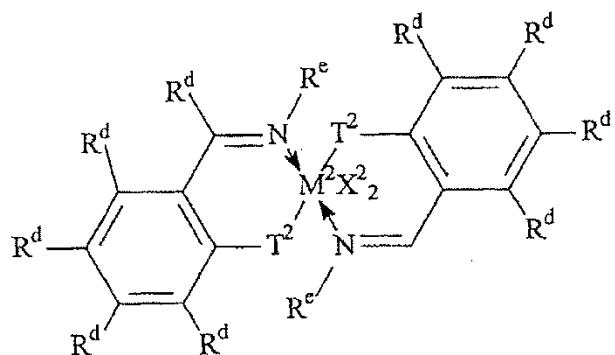
onde:

$M^2$  é um metal dos Grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos, preferivelmente metais do Grupo 4, Ni(II) ou

Pd(II), o mais preferivelmente zircônio;  
 $T^2$  é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;  
 $X^2$  é halo, hidrocarbila ou hidrocarbiloxi;  
 $t$  é um ou dois;  
 $X''$  é um número selecionado para prover balanço de carga;  
e  $T^2$  e N são ligados por um ligante de ponte.

[0115] Tais catalisadores foram anteriormente descritos em J.Am.Chem.Soc., 118, 267-268 (1996), J.Am.Chem.Soc., 117, 6414-6415 (1995) e Organometallics, 16, 1514-1516 (1997) entre outros relatórios.

[0116] Exemplos preferidos dos complexos metálicos anteriormente citados são complexos de diimina aromática ou de dioximina aromática de metais do Grupo 4, especialmente zircônio, correspondendo à fórmula:

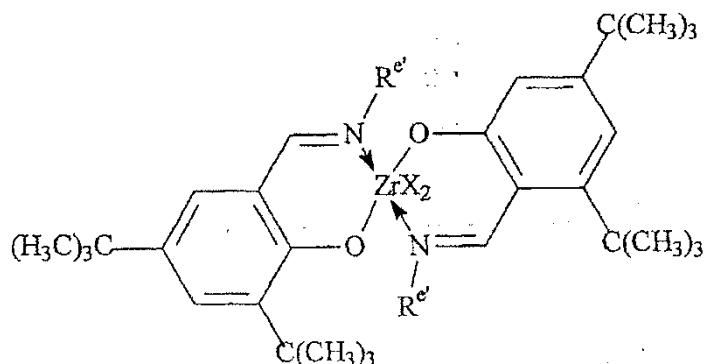


onde:

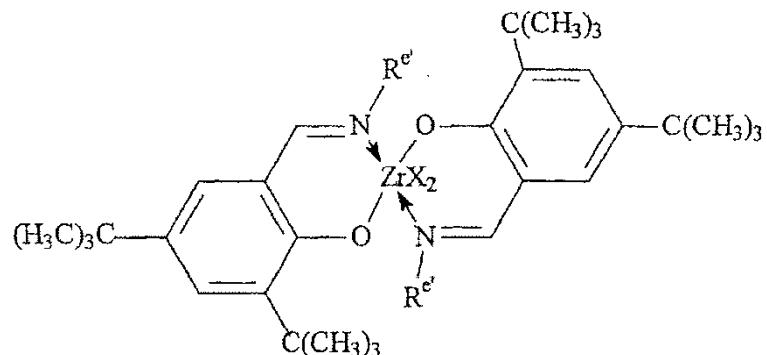
$M^2$ ,  $X^2$  e  $T^2$  são conforme previamente definido;  
 $R^d$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, ou  $R^e$ ; e  
 $R^e$  independentemente em cada ocorrência é hidrocarbila  $C_{1-20}$  ou um derivado do mesmo substituído com heteroátomo, especialmente F, N, S ou P, mais preferivelmente hidrocarbila  $C_{1-10}$  ou um derivado do mesmo substituído com F ou N, o mais preferivelmente alquila, dialquilaminoalquila, pirrolila, piperidenila, perfluorofenila, cicloalquila,

(poli)alquilarila ou aralquila.

[0117] Os exemplos mais preferidos dos complexos metálicos anteriormente citados são complexos de dioximina aromática de zircônio, correspondendo à fórmula:



ou



onde:

$X^2$  é conforme anteriormente definido, preferivelmente hidrocarbila  $C_{1-10}$ , o mais preferivelmente metila ou benzila; e

$R^{e-}$  é metila, isopropila, t-butila, ciclopentila, ciclohexila, 2-metilciclohexila, 2,4-dimetilciclohexila, 2-pirrolila, N-metil-2-pirrolila, 2-piperidenila, N-metil-2-piperidenila, benzila, o-tolila, 2,6-dimetilfenila, perfluorofenila, 2,6-di(isopropil)fenila, ou 2,4,6-trimetilfenila.

[0118] Os complexos anteriormente citados também incluem certos complexos de fosfinimina que são descritos em EP-A-

890581. Esses complexos correspondem à fórmula:  $[(R^f)_3-P=N]_fM(K^2)(R^f)_{3-f}$ , onde:

$R^f$  é um ligante monovalente ou dois grupos  $R^f$  juntos são um ligante divalente, preferivelmente  $R^f$  é hidrogênio ou alquila  $C_{1-4}$ ;

M é um metal do Grupo 4,

$K^2$  é um grupo contendo  $\pi$ -elétrons deslocalizados por meio do que  $K^2$  é ligado a M, dito grupo  $K^2$  contendo até 50 átomos não contando átomos de hidrogênio, e

$f$  é 1 ou 2.

[0119] Os catalisadores que possuem altas propriedades de incorporação de comonômero são também conhecidos por reincorporarem *in situ* olefinas de cadeia longa preparadas, resultantes incidentalmente durante a polimerização através de eliminação de  $\beta$ -hidreto e terminação de cadeia de polímero crescente, ou outro processo. A concentração de tais olefinas de cadeia longa é especialmente aumentada mediante o uso de condições de polimerização em solução contínua a altas conversões, especialmente conversões de etileno de 95 por cento ou mais, mais preferivelmente de conversões de etileno de 97 por cento ou mais. Sob tais condições, uma quantidade pequena porém detectável de polímero terminado com grupo vinila pode ser reincorporada a uma cadeia polimérica crescente, resultando na formação de ramificações de cadeia longa, ou seja, ramificações com uma extensão de carbono maior do que a que resultaria de outro comonômero deliberadamente adicionado. Além disso, tais cadeias refletem a presença de outros comonômeros presentes na mistura de reação. Ou seja, as cadeias podem também incluir ramificação de cadeia curta ou de cadeia longa, dependendo da composição

de comonômero da mistura de reação. Porém, a presença de um MSA ou CSA durante a polimerização pode limitar seriamente a incidência de ramificação de cadeia longa, já que a grande maioria das cadeias poliméricas liga-se a uma espécie de MSA ou CSA e são impedidas de se submeterem à eliminação de  $\beta$ -hidreto.

#### Co-catalisadores

[0120] Cada um dos complexos metálicos (também alternativamente aqui designados pró-catalisadores) pode ser ativado para formar a composição catalisadora ativa através da combinação com um co-catalisador, preferivelmente um co-catalisador formador de cátion, um ácido forte de Lewis,<sup>m</sup> ou uma combinação dos mesmos.

[0121] Co-catalisadores formadores de cátion apropriados incluem os conhecidos no estado da técnica para uso com complexos de polimerização de olefina com metal do Grupo 4. Exemplos incluem ácidos neutros de Lewis, tais como compostos do Grupo 13 substituídos com hidrocarbila  $C_{1-30}$ , especialmente compostos de tri(hidrocarbil)alumínio ou tri(hidrocarbil)boro e derivados halogenados (incluindo per-halogenados) dos mesmos, tendo de 1 a 10 carbonos em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, mais especialmente compostos de tri(aril)bоро perfluorado, e o mais especialmente tris(pentafluoro-fenil)borano; compostos formadores de íons não-poliméricos, compatíveis, não-coordenantes (inclusive o uso de tais compostos sob condições de oxidação), especialmente o uso de sais de amônio, fosfônio, oxônio, carbônio, silílio ou sulfônio de ânions não-coordenantes compatíveis, ou sais de ferrocênio, chumbo ou prata de ânions não-coordenantes compatíveis; e combinações dos co-

catalisadores formadores de cátions e técnicas anteriormente mencionados. Os co-catalisadores de ativação, bem como as técnicas de ativação anteriormente citadas foram previamente ensinadas com respeito a complexos metálicos diferentes para polimerizações de olefina nas seguintes referências : EP-A-277.003; US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534 e WO99/42467.

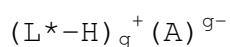
[0122] Combinações de ácidos de Lewis neutros, especialmente a combinação de composto de trialquilalumínio tendo de 1 a 4 carbonos em cada grupo alquila e um composto de tri(hidrocarbil)boro halogenado tendo de 1 a 20 carbonos em cada grupo hidrocarbila, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, outras combinações de tais misturas de ácido neutro de Lewis com um alumoxano polimérico ou oligomérico, e combinações de um ácido de Lewis neutro simples, especialmente tris(pentafluorofenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico podem ser usadas como co-catalisadores de ativação. Razões molares preferidas de complexo metálico: tris(pentafluorofenil-borano:alumoxano são de 1:1:1 a 1:5:20, mais preferivelmente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0123] Compostos formadores de íons apropriados úteis como co-catalisadores numa concretização da presente invenção compreendem um cátion que é um ácido de Bronsted capaz de doar um próton, e um ânion não-coordenante compatível, A<sup>-</sup>. Conforme aqui utilizado, o termo "não-coordenante" significa um ânion ou substância que não coordena com o metal do Grupo 4 contendo complexo precursor, e o derivado catalítico derivado do mesmo, ou que é apenas fracamente coordenado com

tais complexos, permanecendo assim suficientemente lábil para ser deslocado por uma base de Lewis neutra. Um ânion não-coordenante refere-se especificamente a um ânion que ao funcionar como um ânion balanceador de carga num complexo metálico catiônico, não transfere um substituinte aniônico ou fragmento do mesmo a dito cátion, formando assim complexos neutros. "Ânions compatíveis" são ânions que não se degradam até a neutralidade quando o complexo inicialmente formado se decompõe e não interferem com a polimerização subsequente desejada ou outros usos do complexo.

[0124] Ânions preferidos são os que contém um complexo de coordenação simples compreendendo um metal contendo carga ou núcleo metalóide cujo ânion é capaz de平衡ar a carga da espécie de catalisador ativo (o cátion metálico) que pode ser formado quando os dois componentes são combinados. Da mesma forma, dito ânion deve ser suficientemente lábil para ser deslocado pelos compostos olefínicos, diolefínicos e acetilenicamente insaturados ou outras bases de Lewis neutras, tais como éteres ou nitrilas. Metais apropriados incluem, porém não se restringem a alumínio, ouro e platina. Metalóides apropriados incluem, porém não se limitam a boro, fósforo e silício. Os compostos contendo ânions que compreendem complexos de coordenação contendo um metal simples ou átomo metalóide são, obviamente, bastante conhecidos e muitos, especialmente tais compostos contendo átomo de boro simples na porção aniônica, estão disponíveis no comércio.

[0125] Preferivelmente, tais co-catalisadores podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



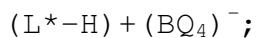
onde  $L^*$  é uma base de Lewis neutra;  
 $(L^*-H)^+$  é um ácido de Bronsted conjugado de  $L^*$ ;  
 $A^{g-}$  é um ânion compatível não-coordenante tendo uma carga de  $g-$ , e  
 $g$  é um número inteiro de 1 a 3.

[0126] Mais preferivelmente,  $A^{g-}$  corresponde à fórmula  $[M'Q_4]$ ;

onde:

$M'$  é boro ou alumínio no estado de oxidação formal +3; e  
 $Q$  independentemente em cada ocorrência é selecionado de radicais hidreto, dialquilamido, haleto, hidrocarbila, hidrocarbilóxido, hidrocarbila substituído com halo, hidrocarbiloxy substituído com halo e sililhidrocarbila substituído com halo (inclusive radicais hidrocarbila per-halogenado, hidrocarbiloxy per-halogenado e sililhidrocarbila per-halogenado), dito  $Q$  tendo até 20 carbonos, contanto que em não do que uma ocorrência  $Q$  seja haleto. Exemplos de grupos  $Q$  hidrocarbilóxido são descritos em US-A-5.296.433.

[0127] Numa concretização mais preferida,  $d$  é um, ou seja, o contra-íon possui uma carga negativa simples e é  $A^-$ . Co-catalisadores de ativação compreendendo boro que são especialmente úteis na preparação de catalisadores da presente invenção podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde:

$L^*$  é conforme previamente definido;  
 $B$  é boro num estado de oxidação formal de 3; e  
 $Q$  é um grupo hidrocarbila, hidrocarbiloxy, hidrocarbila fluorado, hidrocarbiloxy fluorado, ou sililhidrocarbila

fluorado de até 20 átomos não de hidrogênio, contanto que em não mais de uma ocasião Q seja hidrocarbila.

[0128] Sais de base de Lewis preferidos são os sais de amônio, mais preferivelmente sais de trialquilamônio contendo um ou mais grupos alquila C<sub>12-40</sub>. O mais preferivelmente, Q é em cada ocorrência um grupo arila fluorado, especialmente um grupo pentafluorofenila.

[0129] Exemplos ilustrativos, porém não restritivos de compostos de boro que podem ser usados como co-catalisador de ativação na preparação dos catalisadores melhorados da presente invenção são os sais de amônio tri-substituídos, tais como:

tetracis(pentafluorofenil)borato de trietilamônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de tripripilamônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilílio,  
 n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilílio,  
 benziltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilílio,  
 tetracis(4-(t-butildimethylsílico)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilílio,  
 pentacis(4-triisopropilsílico)-2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilílio,  
 pentacis(pentafluorofenoxytris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilílio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietylaminílio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimethyl-2,4,6-trimetilanilílio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilamônio,

sais de dialqui amônio, tais como:

tetracis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de metiloctadodecilamônio, e  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamônio;

sais de fosfônio tri-substituídos, tais como:

tetracis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilfosfônio,  
 e

tetracis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfônio;

sais de oxônio di-substituídos tais como:

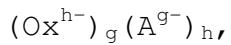
tetracis(pentafluorofenil)borato de difeniloxônio,  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxônio, e  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxônio;

sais de sulfônio di-substituídos, tais como:

tetracis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)sulfônio, e  
 tetracis(pentafluorofenil)borato de metilcotadecilsulfônio.

[0130] Cátions  $(L^*-H)^+$  preferidos são cátions de metildioctadecilamônio, cátions de dimetiloctadecilamônio, e cátions de amônio derivados de misturas de trialquilaminas contendo um ou 2 grupos alquila  $C_{14-18}$ .

[0131] Outro co-catalisador de ativação formador de íon apropriado compreende um sal de um agente oxidante catiônico e um ânion compatível não-coordenante representado pela fórmula:



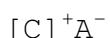
onde:

$Ox^{h+}$  é um agente oxidante catiônico tendo uma carga de  $h+$ ;  
 $h$  é um número inteiro de 1 a 3; e

$A^{g-}$  e  $g$  são conforme anteriormente definido.

[0132] Exemplos de agentes oxidantes catiônicos incluem: ferrocênio, ferrocênio substituído com hidrocarbila,  $Ag^+$  ou  $Pb^{+2}$ . Concretizações preferidas de  $A^{g-}$  são aqueles ânions previamente definidos com respeito aos co-catalisadores de ativação contendo ácido de Bronsted, especialmente tetracis(pentafluorofenil)borato.

[0133] Outro co-catalisador de ativação formador de íon apropriado compreende um composto que é um sal de um íon carbênio e um ânion compatível não-coordenante representado pela fórmula:



onde:

$[C]^+$  é um íon carbênio  $C_{1-20}$ ; e

$A^-$  é um ânion compatível não-coordenante tendo uma carga de  $-1$ . Um íon carbênio preferido é o cátion tritila, ou seja, trifenilmetílio.

[0134] Um outro co-catalisador de ativação formador de íon apropriado compreende um composto que é um sal de íon silílio e um ânion compatível não-coordenante representado pela fórmula:



onde:

$Q^1$  é hidrocarbila  $C_{1-10}$  e  $A$  é conforme anteriormente definido.

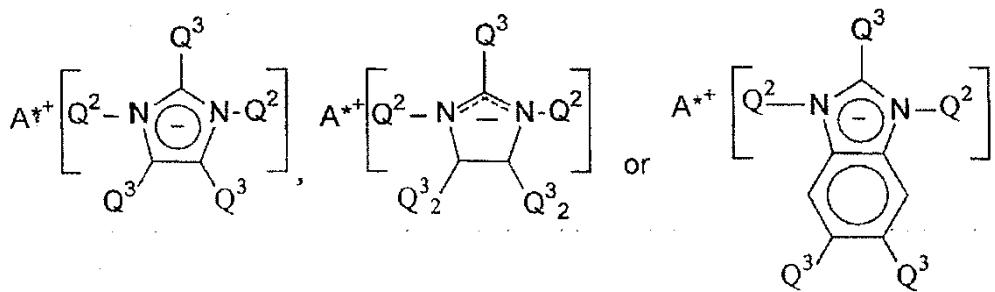
Co-catalisadores de ativação de sal de silílio são o trimetilsilílio, tetracispentafluorofenilborato, tetracis pentafluorofenilborato e adutos dos mesmos substituídos com éter. Os sais de silílio foram anteriormente genericamente descritos em J.Chem. Soc.Chem.Comm. 1993, 383-384, bem como em Lambert, J.B. et al. Organometallics, 1994, 13, 2430-2443.

O uso dos sais de silício acima citados como co-catalisadores de ativação para catalisadores de polimerização por adição é descrito em US-A-5.625.087.

[0135] Certos complexos de álcoóis, mercaptanos, silanóis e oximas com tris(pentafluorofenil)borato são também ativadores eficazes de catalisador e podem ser usados de acordo com a presente invenção. Tais co-catalisadores são descritos em US-A-5.296.433.

[0136] Co-catalisadores de ativação apropriados para uso na presente invenção incluem alumoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado com triisobutil alumínio (MMAO) ou isobutilalumoxano; alumoxanos modificados com ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados com tri(hidrocarbil)alumínio per-halogenados ou alumoxanos modificados com tri(hidrocarbil)boro per-halogenados, tendo de 1 a 10 carbonos em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, e o mais especialmente alumoxanos modificados com tris(pentafluorofenil)borano. Tais co-catalisadores são previamente descritos em patentes americanas 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 e 6.696.379.

[0137] Uma classe de co-catalisadores compreendendo ânions não-coordenantes genericamente designados como ânions expandidos, descritos na patente americana No. 6.395.671 podem ser adequadamente empregados para ativar os complexos metálicos da presente invenção para polimerização de olefina. Geralmente, esses co-catalisadores (ilustrados pelos que possuem ânions imidazolida, imidazolida substituído, imidazolinida substituído, benzimidazolida ou benzimidazolida substituído) podem ser ilustrados como segue:



onde:

$A^{*+}$  é um cátion, especialmente um cátion contendo próton, e preferivelmente é um cátion de trihidrocarbil amônio contendo um ou dois grupos alquila  $C_{10-40}$ , especialmente um cátion metildi(alquil  $C_{14-20}$ )amônio,

$Q^3$ , independentemente em cada ocorrência, é hidrogênio ou um halo, hidrocarbila, halocarbila, halohidrocarbila, sililhidrocarbila ou silila (incluindo grupo mono, di e tri(hidrocarbil)silila de até 30 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente alquila  $C_{1-20}$ , e  $Q^2$  é tris(pentafluorofenil)borano ou tris(pentafluorofenil)alumano).

[0138] Exemplos desses ativadores de catalisador incluem sais de trihidrocarbilamônio, especialmente, sais de metildi(alquil  $C_{14-20}$ )amônio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecylimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecylimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-  
 bis(undecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-  
 bis(heptadecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecylimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecylimidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-  
bis(undecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-  
bis(heptadecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolida,  
bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-  
bis(undecil)benzimidazolida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecylimidazolida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecylimidazolida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-  
bis(undecil)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-  
bis(heptadecil)imidazolida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecylimidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecylimidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-  
bis(undecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-  
bis(heptadecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-  
dimetilbenzimidazolida, e  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-  
bis(undecil)benzimidazolida.

[0139] Outros ativadores incluem os descritos na publicação PCT WO 98/07515 tais como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Combinações de ativadores são também previstos na invenção, por exemplo, alumoxanos e ativadores ionizantes em combinação, vide por exemplo, EP-A-0

573120, publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 e patentes americanas 5.153.157 e 5.453.410. WO 98/09996 descreve a ativação de compostos catalisadores com percloratos, periodatos, e iodatos, incluindo seus hidratos. WO 99/18135 descreve o uso de ativadores de organoboroalumínio. WO 03/10171 descreve ativadores de catalisador que são adutos de ácidos de Bronsted com ácidos de Lewis. Outros ativadores ou métodos para ativar um composto catalisador são descritos por exemplo nas patentes americanas 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615971, e publicação PCT WO 98/32775. Todos os ativadores de catalisador anteriormente citados, bem como qualquer outro ativador conhecido para catalisadores complexos de metal de transição podem ser empregados isoladamente ou em combinação, de acordo com a presente invenção, porém, para melhores resultados os co-catalisadores contendo alumoxano deverão ser evitados.

[0140] A razão molar de catalisador/co-catalisadores empregada preferivelmente varia de 1:10.000 para 100:1, mais preferivelmente de 1:5000 para 10:1, o mais preferivelmente de 1:1000 para 1:1. Alumoxano, quando utilizado isoladamente como co-catalisador de ativação, é empregado em grande quantidade, geralmente pelo menos 100 vezes a quantidade de complexo metálico numa base molar. Tris(pentafluorofenil)borato, quando utilizado como co-catalisador de ativação é empregado numa razão molar para o complexo metálico de 0,5:1 para 10:1, mais preferivelmente de 1:1 para 6:1, o mais preferivelmente de 1:1 para 5:1. Os co-catalisadores de ativação restantes são geralmente empregados em quantidade aproximadamente equimolar com o complexo metálico.

[0141] Durante a polimerização, a mistura de reação é contatada com a composição catalisadora ativada de acordo com quaisquer condições de polimerização adequadas. O processo é desejavelmente caracterizado pelo uso de temperaturas e pressões elevadas. Hidrogênio pode ser empregado como um agente de transferência de cadeia para controle de peso molecular, de acordo com técnicas conhecidas, se desejado. Como em outras polimerizações similares, é altamente desejável que os monômeros e solventes empregados tenham uma pureza suficientemente alta para que não ocorra desativação do catalisador ou terminação prematura de cadeia.

[0142] Qualquer técnica apropriada para purificação de monômero, tal como desvolatização à pressão reduzida, contatando com crivos moleculares ou alumina com alta área superficial ou uma combinação dos processos anteriormente citados pode ser empregada.

[0143] Suportes podem ser usados na presente invenção, especialmente em polimerizações em pasta ou em fase gasosa. Suportes apropriados incluem óxidos metálicos, óxidos metalóides sólidos, particulados, com alta área superficial, ou suas misturas (alternativamente aqui designado óxido inorgânico). Exemplos incluem talco, sílica, alumina, magnésia, titânia, zircônia,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ , aluminosilicatos, borosilicatos, argilas, e suas misturas. Suportes adequados preferivelmente possuem uma área superficial conforme determinado através de porosimetria com nitrogênio utilizando o método B.E.T. de 10 a 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  e preferivelmente de 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . O tamanho médio de partícula é tipicamente de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferivelmente de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de 10 a 100  $\mu\text{m}$ .

[0144] Em uma concretização da invenção, a composição catalisadora da presente invenção e o suporte opcional podem ser secados por pulverização ou de outra forma recuperados na forma sólida ou particulada, para prover uma composição que possa ser imediatamente transportada e manipulada. Métodos apropriados para secar por pulverização uma pasta contendo líquido são bastante conhecidos no estado da técnica e proveitosamente empregados na presente invenção. Técnicas preferidas para secar por pulverização composições catalisadoras para uso na presente invenção são descritas em US-A's 5.648.310 e 5.672.669.

[0145] A polimerização é desejavelmente conduzida como uma polimerização contínua, preferivelmente uma polimerização em solução contínua, onde os componentes catalisadores, monômeros e opcionalmente solvente, adjuvantes, varredores e auxiliares de polimerização são continuamente supridos a um ou mais reatores ou zonas e o produto polimérico continuamente removido dos mesmos. No escopo dos termos "contínuo" e "continuamente" conforme utilizados no presente contexto são os processos nos quais há adições intermitentes de reagentes e remoção de produtos em intervalos pequenos regulares e irregulares, para que, ao longo do tempo, o processo global seja substancialmente contínuo. Embora o agente(s) de translado polimerizáveis e o(s) agente(s) de translado multicéntricos opcionais e/ou o(s) agente(s) de translado de cadeia possa ser adicionado em qualquer ponto durante a polimerização, inclusive no primeiro reator ou zona, na saída ou um pouco antes da saída do primeiro reator, entre o primeiro reator ou zona, e em qualquer reator ou zona seguinte, ou ainda que somente no segundo reator ou zona, se

empregados, todos os agentes de translado anteriormente citados (na medida em que forem utilizados) são preferivelmente adicionados nos estágios iniciais da polimerização. Se houver qualquer diferença nos monômeros, temperaturas, pressões, ou em outra condição de polimerização dentro do reator ou entre dois ou mais reatores ou zonas conectados em série, segmentos poliméricos de composição diferente, tal como teor de comonômero, cristalinidade, densidade, taticidade, regio-regularidade, ou outra diferença química ou física, dentro da mesma molécula, são formados nos polímeros da invenção. Nesse caso, o tamanho de cada segmento ou bloco é determinado pelas condições de reação do polímero, e preferivelmente é a mais provável distribuição de tamanhos de polímero.

[0146] Se forem empregados reatores múltiplos, cada um pode ser independentemente operado sob condições de polimerização a alta pressão, em solução, pasta ou fase gasosa. Numa polimerização em zona múltipla, todas as zonas operam com o mesmo tipo de polimerização, tal como em solução, pasta ou fase gasosa, porém, opcionalmente, em diferentes condições de processo. Para um processo de polimerização em solução, é desejável empregar dispersões homogêneas dos componentes catalisadores num diluente líquido no qual o polímero é solúvel sob as condições de polimerização empregadas. Um tal processo utilizando sílica extremamente fina ou agente dispersante similar para produzir tal dispersão catalisadora homogênea, onde normalmente o complexo metálico ou o co-catalisador é apenas fracamente solúvel, é descrito em US-A-5.783.512. Um processo a alta pressão é geralmente conduzido a temperaturas de 100°C a

400°C e a pressões acima de 500 bar (50 MPa). Um processo em pasta tipicamente utiliza um diluente de hidrocarboneto inerte e temperaturas de 0°C até uma temperatura logo abaixo da temperatura na qual o polímero resultante torna-se substancialmente solúvel no meio inerte de polimerização.

[0147] Temperaturas preferidas numa polimerização em pasta são de 30°C, preferivelmente de 60°C até 115°C, preferivelmente até 100°C, dependendo do polímero a ser preparado. As pressões tipicamente variam de atmosférica (100 kPa) a 500 psi (3,4 MPa).

[0148] Em todos os processos anteriormente citados, as condições de polimerização contínuas ou substancialmente contínuas, são preferivelmente empregadas. O uso de tais condições de polimerização, especialmente o processo de polimerização contínua em solução, permite o uso de temperaturas elevadas no reator o que resulta na produção econômica dos polímeros da presente invenção com altos rendimentos e eficiências.

[0149] O catalisador pode ser preparado como uma composição homogênea mediante adição do complexo metálico ou complexos múltiplos necessários a um solvente no qual a polimerização será conduzida, ou num diluente compatível com a mistura de reação final. O co-catalisador ou ativador desejado e, opcionalmente, um agente de translado podem ser combinados com a composição catalisadora seja antes, simultaneamente com, ou após combinação do catalisador com os monômeros a serem polimerizados e qualquer diluente de reação adicional. Preferivelmente, o PSA é adicionado antes de ou simultaneamente com o contato inicial do monômero com o catalisador.

[0150] Constantemente, os ingredientes individuais bem como qualquer composição catalisadora ativa devem ser protegidos de oxigênio, umidade e outros venenos de catalisador. Portanto, os componentes catalisadores, o agente de translado polimerizável e os catalisadores ativados devem ser preparados e armazenados numa atmosfera livre de oxigênio e umidade, preferivelmente sob um gás inerte e seco, tal como nitrogênio.

[0151] Sem limitar de forma alguma o escopo da invenção, um meio para conduzir tal processo de polimerização é descrito a seguir. Em um ou mais tanques bem agitados ou reatores em laço operando sob condições de polimerização em solução, os monômeros a serem polimerizados são introduzidos continuamente juntamente com qualquer solvente ou diluente em uma das partes do reator. O reator contém uma fase líquida relativamente homogênea composta substancialmente de monômeros juntamente com qualquer solvente ou diluente e polímero dissolvido. Solventes preferidos incluem hidrocarbonetos C<sub>4-10</sub> ou suas misturas, especialmente alcanos, tais como hexano ou misturas de alcanos, bem como um ou mais dos monômeros empregados na polimerização. Exemplos de reatores em laço apropriados e de uma variedade de condições operacionais apropriadas para uso com os mesmos, inclusive o uso de reator em laço múltiplos, operando em série, são encontrados em USP 5.977.251, 6.319.989 e 6.683.149.

[0152] O catalisador, juntamente com o co-catalisador e o agente de translado polimerizável são contínua ou intermitentemente introduzidos na fase líquida do reator ou em qualquer porção reciclada do mesmo, em um local, no mínimo. A temperatura e pressão do reator podem ser

controladas ajustando-se a relação solvente/monômero, a taxa de adição de catalisador, bem como mediante o uso de serpentinas de resfriamento ou aquecimento, camisas ou ambos. A taxa de polimerização é controlada pela taxa de adição de catalisador. O teor de um dado monômero no produto polimérico é influenciado pela relação de monômeros no reator, que é controlado manipulando-se as respectivas taxas de alimentação desses componentes ao reator.

[0153] O peso molecular do produto polimérico é controlado, opcionalmente, controlando-se outras variáveis de polimerização, tais como temperatura, concentração de monômero, ou mediante o uso de um agente de translado (de qualquer tipo) ou de um agente de terminação de cadeia, tal como hidrogênio, como é conhecido no estado da técnica.

[0154] Em uma concretização da invenção, um segundo reator é conectado à descarga do reator, opcionalmente por meio de um conduto ou de outros meios de transferência, de forma que a mistura de reação preparada no primeiro reator seja descarregada no segundo reator sem término substancial de crescimento de polímero. Entre o primeiro e o segundo reatores, pode-se estabelecer um diferencial em pelo menos uma condição de processo. Preferivelmente, para uso na formação de um copolímero de dois ou mais monômeros, a diferença é a presença ou ausência de um ou mais comonômeros ou uma diferença na concentração de comonômero. Reatores adicionais, cada qual disposto de forma similar ao segundo reator em série, podem também ser providos. A polimerização adicional é finalizada contatando-se o efluente do reator com um agente veneno de catalisador tal como água, vapor, ou um álcool, com um agente de funcionalização se se desejar um

produto funcionalizado, ou com um agente de acoplamento se um produto de reação acoplado for desejado.

[0155] O produto polimérico resultante é recuperado destilando-se os componentes voláteis da mistura de reação tal como monômero(s) residual(ais) ou diluente à pressão reduzida, e, se necessário, conduzir a desvolatização adicional em um equipamento, tal como uma extrusora de desvolatização. Num processo contínuo, o tempo médio de permanência do catalisador e do polímero no reator geralmente é de 5 minutos a 8 horas, e preferivelmente de 10 minutos a 6 horas.

[0156] Alternativamente, a polimerização anteriormente citada pode ser conduzida num reator de fluxo pistonado opcionalmente com um monômero, catalisador, agente de translado polimerizável, temperatura ou outro gradiente estabelecidos entre as diferentes zonas ou regiões do mesmo, opcionalmente também acompanhado por adição separada de catalisadores e/ou de agente de translado de cadeia, e operando sob condições de polimerização adiabáticas ou não-adiabáticas.

[0157] A composição catalisadora pode também ser preparada e empregada como um catalisador heterogêneo adsorvendo-se os componentes necessários num sólido particulado orgânico ou inorgânico inerte, conforme anteriormente descrito. Numa concretização preferida, um catalisador heterogêneo é preparado co-precipitando-se o complexo metálico e o produto de reação de um composto inorgânico inerte e de um hidrogênio ativo contendo ativador, especialmente o produto de reação de um composto de tri(alquil C<sub>1-4</sub>)alumínio e um sal de amônio de um hidroxiariltris(pentafluorofenil)borato, tal como um sal

de amônio de (4-hidroxi-3,5-butilfenilditerciário)tris(pentafluorofenil)borato. Quando preparado na forma heterogênea ou suportada, a composição catalisadora pode ser empregada numa polimerização em pasta ou em fase gasosa. Como limitação prática, a polimerização em pasta ocorre em diluentes líquidos nos quais o produto polimérico é substancialmente insolúvel. Preferivelmente, o diluente para polimerização em pasta é um ou mais hidrocarbonetos com menos de 5 átomos de carbono. Se desejado, hidrocarbonetos saturados tais como etano, propano ou butano podem ser usados total ou parcialmente como diluente. Como no caso de uma polimerização em solução, o comonômero de  $\alpha$ -olefina ou uma mistura de diferentes monômeros de  $\alpha$ -olefina podem ser usados total ou parcialmente como diluente. O mais preferivelmente pelo menos a maior parte do componente compreende o monômero ou monômeros de  $\alpha$ -olefina a serem polimerizados.

[0158] Preferivelmente para uso nos processos de polimerização em fase gasosa, o material de suporte e o catalisador resultante possui um diâmetro médio de partícula de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de 30  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$  e o mais preferivelmente de 50  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Preferivelmente para uso em processo de polimerização em pasta, o suporte possui um diâmetro médio de partícula de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  e o mais preferivelmente de 10  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ .

[0159] Os processos de polimerização em fase gasosa apropriados para uso na presente invenção são substancialmente similares aos processos conhecidos, utilizados comercialmente em larga escala para a fabricação

de polipropileno, copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina e outros polímeros olefínicos. O processo em fase gasosa empregado pode ser, por exemplo, do tipo que emprega um leito mecanicamente agitado ou leito fluidificado a gás como zona de reação de polimerização. Preferido é o processo em que a reação de polimerização é conduzida num reator de polimerização cilíndrico vertical contendo um leito fluidificado de partículas de polímero suportadas ou suspensas acima de uma placa perfurada ou grade de fluidificação, através de um fluxo de gás de fluidificação.

[0160] O gás empregado para fluidificar o leito compreende o monômero ou monômeros a serem polimerizados, e também serve como meio de troca térmica para remover o calor de reação do leito. Os gases quentes emergem do topo do reator, normalmente através de uma zona de tranqüilização, também conhecida como zona de redução de velocidade, tendo um diâmetro maior do que o do leito fluidificado e onde as partículas finas arrastadas pela corrente de gás têm a oportunidade de gravitar de volta para dentro do leito. Pode ser também vantajoso utilizar um ciclone para remover partículas ultra-finas da corrente de gás quente. O gás é então normalmente reciclado para o leito por meio de um ventilador ou compressor e de um ou mais trocadores de calor para extrair o gás do calor de polimerização.

[0161] Um método preferido para resfriamento do leito, além do resfriamento provido pelo gás de reciclagem resfriado, consiste em alimentar um líquido volátil no leito para prover um efeito de resfriamento evaporativo, freqüentemente designado como operação no modo de condensação. O líquido volátil empregado neste caso pode ser,

por exemplo, um líquido volátil inerte, por exemplo, um hidrocarboneto saturado tendo de 3 a 8, preferivelmente de 4 a 6, átomos de carbono. Caso o monômero ou comonômero for, ele próprio, um líquido volátil, ou puder ser condensado para prover tal líquido, ele pode ser adequadamente alimentado ao leito para prover um efeito de resfriamento evaporativo. O líquido volátil evapora no leito fluidificado aquecido para formar gás que se mistura com o gás fluidificante. Se o líquido volátil for um monômero ou comonômero, ele sofrerá alguma polimerização no leito. O líquido evaporado emerge então do reator como parte do gás de reciclagem quente e entra na parte de compressão/troca térmica do laço de reciclagem. O gás de reciclagem é resfriado no trocador de calor e, se a temperatura na qual o gás é resfriado estiver abaixo do ponto de orvalho, o líquido precipitará do gás. Esse líquido é desejavelmente reciclado continuamente para o leito fluidificado. É possível reciclar o líquido precipitado para o leito na forma de gotículas de líquido carregadas na corrente de gás de reciclagem. Esse tipo de processo é descrito, por exemplo, em EP-89691; US 4.543.399; WO-94-25495 e US 5.352.749. Um método especialmente preferido para reciclar o líquido para o leito consiste em separar o líquido da corrente de gás de reciclagem e reinjetar o líquido diretamente no leito, preferivelmente utilizando um método que gera gotículas finas do líquido dentro do leito. Esse tipo de processo é descrito em WO-94/28032.

[0162] A reação de polimerização que ocorre no leito fluidificado a gás é catalisada pela adição contínua ou semi-contínua de composição catalisadora conforme anteriormente descrito. A composição catalisadora pode ser submetida a uma

etapa de pré-polimerização, por exemplo, polimerizando-se uma pequena quantidade de monômero olefínico num diluente líquido inerte, para prover um compósito catalisador compreendendo também partículas catalizadoras suportadas embutidas nas partículas de polímero olefínico.

[0163] O polímero é produzido diretamente no leito fluidificado através da polimerização do monômero ou da mistura de monômeros nas partículas fluidificadas da composição catalisadora, composição catalisadora suportada, ou composição catalisadora pré-polimerizada, dentro do leito. A reação de polimerização tem início utilizando-se um leito de partículas de polímero pré-formadas, que são preferivelmente similares ao polímero desejado, e condicionando-se o leito através de secagem com gás inerte ou nitrogênio antes da introdução da composição catalisadora, dos monômeros e de quaisquer outros gases que se deseja ter na corrente de gás de reciclagem, tal como um gás diluente, agente de transferência de cadeia de hidrogênio, ou um gás condensável inerte ao operar no modo de condensação em fase gasosa. O polímero produzido é descarregado continuamente ou semi-continuamente do leito fluidificado, conforme desejado.

[0164] Os processos em fase gasosa mais adequados para a prática da presente invenção são processos contínuos que provêem o suprimento contínuo de reagentes para a zona de reação do reator e a remoção de produtos da zona de reação do reator, provendo assim um ambiente em estado constante em macro-escala na zona de reação do reator. Os produtos são prontamente recuperados mediante exposição à pressão reduzida e temperaturas opcionalmente elevadas (desvolatização) de acordo com técnicas conhecidas. Tipicamente, o leito

fluidificado do processo em fase gasosa é operado a temperaturas superiores a 50°C, preferivelmente de 60°C a 110°C, mais preferivelmente de 70°C a 110°C.

[0165] Processo em fase gasosa apropriados que são adaptáveis para uso no processo da presente invenção são descritos nas patentes americanas: 4.588.790; 4.543.399; 5.352.749; 5.436.304; 5.405.922; 5.462.999; 5.461.123; 5.453.471; 5.032.562; 5.028.670; 5.473.028; 5.106.804; 5.556.238; 5.541.270; 5.608.019 e 5.616.661.

[0166] Conforme anteriormente mencionado, os derivados funcionalizados de polímeros estão também incluídos na presente invenção. Exemplos incluem polímeros metalados onde o metal é o resíduo do catalisador ou do agente de translado de cadeia (incluindo agente de translado de cadeia polimerizável) empregados, bem como outros derivados dos mesmos. Devido ao fato de uma fração substancial do produto polimérico que deixa o reator ser terminada com um agente de translado, a funcionalização adicional é relativamente fácil. A espécie de polímero metalado pode ser utilizada em reações químicas bem conhecidas, tais como as apropriadas para outros compostos de Grupo 1 de alquil-alumínio, alquil-gálio, alquil-zinco ou alquila para formar produtos poliméricos funcionalizados com terminação amina, hidroxi, epoxi, silano, vinílicos e outros produtos poliméricos funcionalizados. Exemplos de técnicas de reação apropriadas que são adaptáveis para uso na presente invenção são descritos em Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", vol.1 e 2 (1980) e outros textos padrão em síntese organometálica ou orgânica.

#### Produtos Poliméricos

[0167] Ao utilizar o presente processo, composições

poliméricas novas, incluindo copolímeros em pseudo-bloco ramificados ou multi-ramificados de um ou mais monômeros olefinicos, são prontamente preparados. Polímeros preferidos compreendem, na forma polimerizada, pelo menos um monômero selecionado do grupo consistindo de etileno, propileno e 4-metil-1-penteno. Altamente desejável, os polímeros são interpolímeros compreendendo, na forma polimerizada, etileno, propileno ou 4-metil-1-penteno, e pelo menos um comonômero de  $\alpha$ -olefina C<sub>2-20</sub>, e opcionalmente um ou mais comonômeros copolimerizáveis adicionais. Comonômeros apropriados são selecionados de diolefinas, olefinas cíclicas, e diolefinas cíclicas, compostos vinílicos halogenados, e compostos aromáticos de vinilideno. Polímeros preferidos são interpolímeros de etileno com 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Desejavelmente, as composições poliméricas da invenção possuem um teor de etileno de 1 a 99 por cento, um teor de dieno de 0 a 10 por cento e um teor de estireno e/ou de  $\alpha$ -olefina C<sub>3-8</sub> de 99 a 1 por cento, com base no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros da invenção possuem um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a 2.500.000.

[0168] Os polímeros da invenção podem ter um índice de fusão, I<sub>2</sub>, de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Desejavelmente, os polímeros da invenção podem ter pesos moleculares, Mw, de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferivelmente de 1000 g/mol a 1.000.000 , mais preferivelmente de 1000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente de 1.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos

polímeros da invenção pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm<sup>3</sup> e preferivelmente, para polímeros contendo etileno, de 0,85 g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

[0169] Os polímeros da invenção podem ser diferenciados das misturas de copolímeros aleatórios, misturas físicas de polímeros e copolímeros em bloco aleatórios, preparados através de adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionais, ou através de técnicas de polimerização aniónica ou catiônica viva, devido à distribuição de peso molecular exclusiva anteriormente mencionada. Se presentes, as regiões ou blocos separados dentro de cada polímero são relativamente uniformes, dependendo da uniformidade das condições do reator, e quimicamente distintos entre si. Ou seja, a distribuição de comonômero, taticidade ou outra propriedade dos segmentos dentro do polímero são relativamente uniformes dentro do mesmo bloco ou segmento. Porém, a extensão média de bloco não é uma distribuição estreita, porém, desejavelmente é a distribuição mais provável. Tais produtos poliméricos tendo dois ou mais blocos ou segmentos e uma distribuição de tamanho maior do que a do copolímero em bloco convencional, preparados através de técnicas aniónicas, são aqui designados copolímeros em pseudo-bloco. Os polímeros possuem propriedades que se aproximam, em muitos aspectos, daquelas de copolímeros em bloco puro, e em alguns aspectos, superam as propriedades de copolímeros em bloco puros.

[0170] Diversos aditivos podem ser vantajosamente incorporados às composições da presente invenção em quantidades que não prejudicam as propriedades da composição resultante. Esses aditivos incluem agentes de reforço, cargas, inclusive materiais condutores e não-condutores,

aditivos resistentes à combustão, antioxicantes, estabilizadores térmicos e de luz, corantes, diluentes, reticuladores, agentes de sopro, plastificantes, retardantes de chama, agentes anti-gotejamento, lubrificantes, aditivos lubrificantes, auxiliares anti-blocagem, anti-degradantes, amaciadores, ceras e pigmentos.

#### Aplicações e Usos Finais

[0171] A composição polimérica da invenção pode ser empregada numa variedade de processos de fabricação de termoplásticos convencionais para produzir artigos úteis, inclusive objetos compreendendo pelo menos uma camada de película, tais como película monocamada, ou pelo menos uma camada numa película multicamada, preparados através de processos de revestimento por fundição, sopro, calandragem ou extrusão; artigos moldados, tais como artigos moldados a sopro, moldados a injeção, ou rotomoldados; extrusões; fibras; e tecidos ou não-tecidos. Composições termoplásticas compreendendo os polímeros da presente invenção, incluem misturas com outros polímeros e aditivos naturais ou sintéticos, inclusive os agentes de reforço, cargas, aditivos resistentes a combustão, antioxicantes, estabilizantes térmicos e de luz, corantes, diluentes, reticuladores, agentes de sopro, plastificantes, retardantes de chama, agentes anti-gotejamento, lubrificantes, aditivos lubrificantes, auxiliares anti-blocagem, anti-degradantes, amaciadores, ceras e pigmentos anteriormente mencionados.

[0172] As fibras que podem ser preparadas com os polímeros da presente invenção ou misturas incluem fibras cardadas, estopa, multicomponente, revestimento/núcleo, fibra trançada, e monofilamento. Os processos de formação de fibras

apropriados incluem técnicas de fiação direta de soprado de fundido, conforme descrito nas USPs 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566 e 4.322.027, fibras fiadas sob gel, conforme descrito em USP 4.413.110, tecidos e não-tecidos, conforme descrito em USP 3.485.706, ou estruturas feitas de tais fibras, inclusive misturas com outras fibras, tais como poliéster, náilon, ou algodão, artigos termoformados, perfis extrudados, inclusive extrusões e co-extrusões de perfis, artigos calandrados, bem como fios ou fibras estirados, torcidos ou frisados. Os polímeros novos aqui descritos são também úteis para operações de revestimento de fios e cabos, bem como em extrusão de folha para operações de formação a vácuo, e artigos moldados por formação, inclusive o uso de moldagem por injeção, processo de moldagem a sopro, ou processos de rotomoldagem. As composições compreendendo os polímeros olefínicos podem também ser formadas em artigos fabricados tais como os anteriormente mencionados, utilizando técnicas de processamento convencional de poliolefinas, que são bastante conhecidas no estado da técnica de processamento de poliolefinas.

[0173] As dispersões (tanto aquosas como as não-aquosas) podem também ser formadas utilizando-se os polímeros da presente invenção ou formulações compreendendo os mesmos. Espumas compreendendo os polímeros da invenção podem também ser formadas, utilizando-se, por exemplo, o processo descrito em WO04/021622. Os polímeros também podem ser reticulados através de quaisquer meios conhecidos, tais como o uso de peróxido, feixe eletrônico, silano, azida, ou outra técnica de reticulação conhecida. Os polímeros também podem ser quimicamente modificados, tal como por enxerto (por exemplo,

mediante o uso de anidrido maleico (MAH), silanos ou outro agente de enxerto), halogenação, aminação, sulfonação ou outra modificação química.

[0174] Polímeros apropriados para mistura com os polímeros da invenção incluem polímeros termoplásticos e não-termoplásticos incluindo os polímeros naturais e sintéticos. Polímeros representativos para mistura incluem o polipropileno (tanto o polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, como os copolímeros aleatórios de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno, incluindo LDPE obtido via radical livre e alta pressão, LLDPE Ziegler-Natta, PE de metalloceno, inclusive PE obtido em reator múltiplo (misturas "em reator" de PE Ziegler Natta e PE metalloceno, tais como os produtos descritos em USPs 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 e 6.448.341, acetato de vinil etileno (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros em bloco de estireno/butadieno, e derivados hidrogenados dos mesmos (SBS e SEBS), bem como poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos tais como os plastômeros e elastômeros olefínicos, copolímeros à base de etileno e propileno (por exemplo, os polímeros disponíveis sob a marca VERSIFY<sup>TM</sup> da The Dow Chemical Company e VISTAMAXX<sup>TM</sup> da ExxonMobil podem também ser úteis como componentes em misturas compreendendo a composição polimérica da presente invenção.

[0175] As misturas podem ser preparadas misturando-se ou amassando-se os respectivos componentes a uma temperatura em torno ou acima da temperatura do ponto de fusão de um ou ambos os componentes. Para a maioria das composições da

presente invenção, essa temperatura pode estar acima de 130°C, 145°C ou até acima de 150°C. Podem ser empregados os misturadores ou amassadores típicos para polímero que são capazes de atingir as temperaturas desejadas e plastificar a mistura sob fusão. Esses incluem moedores, amassadores, extrusoras (tanto de rosca simples como de dupla rosca), misturadores Banbury e calandras. A seqüência de mistura e o método pode depender da composição final. Uma combinação de misturadores de batelada Banbury e misturadores contínuos pode também ser empregada, tal como misturador Banbury seguido de um misturador de moinho, seguido de uma extrusora.

[0176] As composições de mistura podem conter óleos processadores, plastificantes, e auxiliares de processamento. Os óleos processadores de borracha possuem uma certa designação ASTM e os óleos de processo parafínicos, naftênicos ou aromáticos são todos adequados para uso. Geralmente de 0 a 150 partes, mais preferivelmente de 0 a 100 partes, e o mais preferivelmente de 0 a 50 partes de óleo por 100 partes de composição polimérica total são empregadas. Quantidades maiores de óleo podem tender a melhorar o processamento do produto resultante às custas de algumas propriedades físicas. Auxiliares adicionais de processamento incluem ceras convencionais, sais de ácido graxo, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco (poli)álcoóis incluindo glicóis éteres polialcool, inclusive glicol éteres, (poli)ésteres, incluindo os (poli)glicol ésteres, e derivados de sal metálico, especialmente derivados de sais de metal ou zinco de Grupo 1 ou 2 dos mesmos.

[0177] As composições de acordo com a invenção podem também conter agentes antiozonizantes e anti-oxidantes

conhecidos pelo habilitado na técnica. Os antiozonizantes podem ser protetores físicos tais como materiais cerosos que emergem à superfície e protegem a peça da ação do oxigênio ou ozônio ou podem ser protetores químicos que reagem com oxigênio ou ozônio. Protetores químicos apropriados incluem fenóis estirenados, fenol octilado butilado, di(dimetilbenzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados de p-cresol e diciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e suas misturas. Alguns nomes comerciais representativos de tais produtos são o antioxidante Wingstay<sup>TM</sup>S, o antioxidante Polystay<sup>TM</sup> 100, o antioxidante Polystay<sup>TM</sup> 100 AZ, o antioxidante Polystay<sup>TM</sup>200, o antioxidante Wingstay<sup>TM</sup>L, o antioxidante Wingstay<sup>TM</sup>LHLS, o antioxidante Wingstay<sup>TM</sup> K, o antioxidante Wingstay<sup>TM</sup> 29, o antioxidante Wingstay<sup>TM</sup> SN-1 e os antioxidantes Irganox<sup>TM</sup>. Em algumas aplicações, os antioxidantes e antiozonizantes usados preferivelmente serão não manchantes e não migratórios.

[0178] Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, estabilizantes de luz de amina impedida (HALS) e absorventes de UV podem também ser usados. Exemplos apropriados incluem Tinuvin<sup>TM</sup> 123, Tinuvin<sup>TM</sup> 144, Tinuvin<sup>TM</sup> 622, Tinuvin<sup>TM</sup> 765, Tinuvin<sup>TM</sup> 770, e Tinuvin<sup>TM</sup> 780, da Ciba Specialty Chemicals e Chemisorb<sup>TM</sup> T944, da Cytex Plastics, Houston, TX, USA. Um ácido de Lewis pode ser adicionalmente incluído com um composto de HALS para atingir qualidade superior de superfície, conforme descrito em USP 6.051.681.

[0179] Para algumas composições, pode-se empregar um processo adicional de mistura para pré-dispersar os

antioxidantes, os antiozonizantes, pigmentos, absorventes de UV, e/ou os estabilizantes de luz para formar um lote padrão e, posteriormente para formar as misturas poliméricas a partir do mesmo.

[0180] Certas composições de acordo com a invenção, especialmente as que contém o resíduo de um comonômero de dieno conjugado, podem ser posteriormente reticuladas para formar composições curadas.

[0181] Agentes reticuladores apropriados (também designados agentes de cura ou vulcanizantes) para uso na presente invenção incluem compostos à base de enxofre, de peróxido ou fenólicos. Exemplos dos materiais anteriormente citados são encontrados no estado da técnica, inclusive USP 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 e 5.248.729.

[0182] Quando são empregados agentes de cura à base de enxofre, pode-se utilizar aceleradores e ativadores de cura. Os aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou a temperatura necessária para a vulcanização dinâmica e para melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Em uma concretização, é utilizado um acelerador único ou primário. O(s) acelerador(es) primário(s) podem ser usados em quantidades totais variando de 0,5 a 4, preferivelmente de 0,8 a 1,5, phr, com base no peso da composição total. Em outra concretização, combinações de um acelerador primário e de um secundário podem ser usadas com o acelerador secundário sendo usado em quantidades menores, tal como de 0,05 a 3 phr, para ativar e melhorar as propriedades do artigo curado. Combinações de aceleradores geralmente produzem artigos com

propriedades que são um pouco melhores do que as dos artigos produzidos mediante uso de um acelerador único. Além disso, os aceleradores de ação retardada podem ser usados por não serem afetados pelas temperaturas normais de processamento e ainda produzirem uma cura satisfatória nas temperaturas normais de vulcanização. Os retardantes de vulcanização podem também ser usados. Tipos apropriados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são as amidas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuramos, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for utilizado, o acelerador secundário será preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato, ou tiuramo. Certos auxiliares de processamento e ativadores de cura tais como ácido esteárico e ZnO podem também ser usados. Quando são usados agentes de cura à base de peróxido, co-ativadores ou co-agentes podem ser empregados em combinação com os mesmos. Co-agentes adequados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialila (TAC), isocianurato de trialila (TAIC), entre outros. O uso de reticuladores de peróxido e co-agentes opcionais usados para vulcanização dinâmica parcial ou completa são conhecidos no estado da técnica e descritos por exemplo na publicação "Peroxide Vulcanization of Elastomers", vol.74, No.3, julho-agosto de 2001.

[0183] O grau de reticulação numa composição curada, de acordo com a invenção, pode ser medido dissolvendo-se a composição num solvente por um período especificado, e calculando-se o gel percentual ou borracha não extraível. O

gel percentual normalmente aumenta com níveis crescentes de reticulação. Para artigos curados de acordo com a invenção o teor de gel percentual está desejavelmente na faixa de 5 a 100 por cento.

[0184] As composições da presente invenção e suas misturas possuem com exclusividade propriedades melhoradas de resistência de fundido devido à presença do componente de alto peso molecular e da distribuição de peso molecular exclusiva, permitindo assim que as composições da presente invenção e suas misturas sejam vantajosamente empregadas em espuma e aplicações de termoformação, nas quais alta resistência de fundido é desejável.

[0185] Composições termoplásticas de acordo com a invenção podem também conter cargas orgânicas ou inorgânicas ou outros aditivos tais como amido, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (inclusive náilon, raion, algodão, poliéster, e poliaramida), fibras metálicas, arame, malha, flocos ou partículas, silicatos, fosfatos ou carbonatos expansíveis em camadas, tais como argilas, mica, sílica, alumina, aluminosilicatos ou aluminofosfatos, fios ("whiskers") de carbono, fibras de carbono, nanopartículas, inclusive nanotubos e nanofibras, wolastonita, grafite, zeólitos, e cerâmicas, tais como carbeto de silício, nitreto de silício ou titâncias. Óleos à base de silano ou outros agentes acopladores podem também ser empregados para melhor ligamento de carga. Aditivos adicionais apropriados incluem secantes, óleos, inclusive óleos parafínicos ou naftelênicos, e outros polímeros naturais e sintéticos, incluindo outros polímeros de acordo com a invenção.

[0186] As composições poliméricas da presente invenção,

incluindo as misturas anteriormente citadas, podem ser processadas através de técnicas de moldagem convencionais, tais como moldagem por injeção, moldagem por extrusão, termoformação, rotomoldagem ("slush molding"), sobremoldagem, moldagem por inserção, e outras técnicas. Películas, inclusive as películas multicamada, podem ser produzidas através de processos de fundição ou estiramento, inclusive processos de película soprada.

#### Métodos de Teste

[0187] Na descrição anteriormente mencionada e nos exemplos que se seguem, podem ser empregadas as seguintes técnicas analíticas:

#### Método CRYSTAF Padrão

[0188] As distribuições de ramificação são determinadas através de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) utilizando uma unidade CRYSTAF 200 da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66mg/mL) durante 1 hora e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector infravermelho é utilizado para medir as concentrações da solução de polímero. A concentração solúvel cumulativa é medida à medida que o polímero cristaliza enquanto a temperatura é reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[0189] A temperatura de pico CRYSTAF e a área são identificadas pelo módulo de análise de pico incluída no software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de identificação de pico CRYSTAF

identifica uma temperatura de pico como um máximo na curva  $dW/dT$  e a área entre as maiores inflexões positivas em qualquer lado do pico identificado na curva de derivação.

#### Método Padrão de DSC

[0190] Os resultados de Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). Cerca de 10 mg de material na forma de um disco de 5-6mm de diâmetro é pesado com precisão e colocado num recipiente de folha de alumínio (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e do segundo aquecimento são registradas.

[0191] O pico de fusão DSC é medido como o máximo na taxa de fluxo de aquecimento ( $W/g$ ) com respeito à linha de referência linear traçada entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

#### Resistência à Abrasão

[0192] A resistência à abrasão é medida em placas moldadas

a compressão de acordo com ISO 4649. O valor médio de 3 medições é relatado. Placas com 6,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas a 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. Em seguida, a película é resfriada na prensa com água fria corrente a 1,3 MPa durante 1 minuto.

#### Método GPC

[0193] O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste de um instrumento Modelo PL-210 da Polymer Laboratories ou de um instrumento Modelo PL-220 da Polymer Laboratories. A coluna e os compartimentos de carro sel são operados a 140°C. São usadas três colunas Mixed-B de 10 microns da Polymer Laboratories. O solvente é o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

[0194] A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente

para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na ordem de componente com peso molecular decrescente mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, *J.Polym.Sci., Polym.Let.* 6, 621 (1968)) :  $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$ .

[0195] Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados utilizando o software Viscotek TriSEC versão 3.0.

#### Deformação Permanente à Compressão

[0196] A deformação permanente à compressão é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando-se discos redondos com 25,4 mm de diâmetro na espessura de 3,2mm, 2,0mm, e 0,25 mm até que se atinja uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados de placas moldadas por compressão de 12,7cm x 12,7 cm com uma prensa quente sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 minutos a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 minutos a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água corrente fria a 86 MPa.

#### Densidade

[0197] As amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são efetuadas no prazo de uma hora de prensagem da amostra utilizando o Método B ASTM D792.

Módulo de Flexão/Secante

[0198] As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM D1928. Os módulos de flexão e secante a 2% são medidos de acordo com ASTM D-790.

Propriedades Ópticas, Tração, Histerese e Ruptura

[0199] Películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas até 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película é então resfriada na prensa com água corrente fria a 1,3 MPa durante 1 minuto. As películas moldadas por compressão são usadas para medições ópticas, comportamento de tração, recuperação e relaxação de tensão.

[0200] A transparência é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

[0201] O brilho a 45° é medido utilizando um Medidor de Brilho Microgloss 45° da BYK Garner conforme especificado em ASTM D-2457.

[0202] A opacidade interna é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard baseado no Procedimento A de ASTM D 1003. Óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover riscos superficiais.

[0203] O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando amostras de microtração segundo ASTM D 1708. As amostras são distendidas com um Instron a 500% min<sup>-1</sup> a 21°C. A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 amostras.

[0204] A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de

carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando de acordo com ASTM D 1708 com um instrumento Instron™. A amostra é carregada e descarregada a 267% min<sup>-1</sup> durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico com 300% de deformação e a 21°C, a tensão de retração a uma deformação de 150% do primeiro ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

$$\% \text{ recuperação} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

onde  $\epsilon_f$  é a deformação considerada para a carga cíclica e  $\epsilon_s$  é a deformação na qual a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

[0205] A relaxação de tensão é medido a uma deformação de 50 por cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento INSTRON™ equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi estirada até 50% de deformação a 333%min<sup>-1</sup>. A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. A relaxação de tensão percentual após 12 horas foi calculada utilizando a fórmula:

$$\% \text{ Relaxação de Tensão} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

onde  $L_0$  é a carga a uma deformação de 50% a 0 hora e  $L_{12}$  é a carga a uma deformação de 50% após 12 horas.

[0206] Os experimentos de ruptura com entalhe por tração são conduzidos nas amostras que possuem uma densidade de 0,88 g/cc ou menos utilizando um instrumento INSTRON<sup>TM</sup>. A geometria consiste de uma seção de aferição de 76mm x 13mm x 0,4mm com um corte por entalhe de 2 mm na amostra na metade de seu comprimento. A amostra é estirada a 508mm min<sup>-1</sup> a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

#### TMA

[0207] A Análise Termomecânica é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente a ar. O instrumento utilizado é o TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta de 1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura é elevada em 5°C/ min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm dentro da amostra.

#### DMA

[0208] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa quente a 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados a água na prensa a 90°C/min. O teste é conduzido utilizando um reômetro de tensão controlada (TA Instruments) equipado com fixações em cantiléver duplo para teste de

torsão.

[0209] Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixações separadas em 10mm (separação de pega  $\Delta L$ ) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada temperatura, o módulo de torsão  $G'$  é medido numa freqüência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

[0210] Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação de pega  $\Delta L$  aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de polímero. O teste pára na temperatura máxima ou quando o espaço entre as fixações atinge 65 mm.

#### Comportamento de Blocagem de Pelota

[0211] Pelotas (150g) são carregadas num cilindro oco com 2" (5cm) de diâmetro composto de duas partes mantidas juntas por uma braçadeira. É aplicada uma carga de 2,75 lb (1,25 kg) às pelotas no cilindro a 45°C durante 3 dias. Após 3 dias, as pelotas se consolidam frousamente numa rolha de formato cilíndrico. A rolha é removida da forma e a força de blocagem de pelota medida carregando-se o cilindro de pelotas blocadas em compressão utilizando um instrumento Instron™ para medir a força de compressão necessária para quebrar o cilindro em pelotas.

#### Propriedades de Fusão

[0212] A taxa de fluxo de fundido (MFR) e o índice de

fusão, ou  $I_2$ , são medidos de acordo com ASTM D1238, Condição 190°C/2,16 kg.

#### ATREF

[0213] A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítica (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (esfera de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura para 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra cristalizada de polímero da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

#### Concretizações Específicas

[0214] As concretizações específicas da invenção a seguir descritas e suas combinações são especialmente desejáveis e aqui citadas para prover descrição detalhada das reivindicações anexas.

1. Processo para preparar um polímero ramificado compreendendo polimerizar um ou mais monômeros polimerizáveis por adição e um agente de translado polimerizável na presença de pelo menos um catalisador de polimerização por adição compreendendo um composto ou complexo metálico e um co-catalisador sob condições caracterizadas pela formação de um polímero ramificado.

2. Processo de acordo com a concretização 1, onde pelo menos algumas das ramificações são ramificações de cadeia longa formadas a partir da polimerização de duas ou mais unidades

monoméricas.

3. Processo, de acordo com a concretização 1, onde segmentos diferentes do polímero são preparados sob condições diferentes de processo.

4. Processo, de acordo com a concretização 1, onde dois ou mais catalisadores de polimerização são empregados na polimerização.

5. Processo, de acordo com a concretização 4, onde os dois ou mais catalisadores de polimerização são empregados em reatores de polimerização separados, conectados em série.

6. Processo, de acordo com a concretização 4, onde a polimerização é conduzida num reator simples.

7. Processo, de acordo com a concretização 1, onde o catalisador compreende um complexo metálico correspondendo à fórmula:



onde:

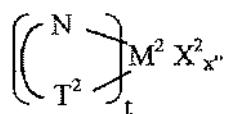
$R^{11}$  é selecionado de alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila e derivados inertemente substituídos dos mesmos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado divalente dos mesmos;

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

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

$M^1$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente háfnio;

$X^1$  é um grupo ligante aniónico, neutro ou dianiónico;  
 $x'$  é um número de 0 a 5 indicando o número de tais grupos  $X^1$ ;  
e  
ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente, ou  
um complexo metálico correspondendo à fórmula



onde

$M^2$  é um metal dos Grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos;

$T^2$  é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

$X^2$  é halo, hidrocarbila ou hidrocarbilo;

$t$  é um ou dois;

$X''$  é um número selecionado para prover balanço de carga;  
e  $T^2$  e  $N$  são ligados por um ligante de ponte.

8. Processo para preparar um copolímero multi-ramificado compreendendo polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de um catalisador de polimerização de olefina e um agente de translado polimerizável, causando assim a formação de pelo menos alguma quantidade de um polímero inicial terminado por um agente de translado e contendo grupos funcionais polimerizáveis por adição no mesmo;  
polimerização continua no mesmo ou num reator de polimerização diferente, opcionalmente na presença de um ou mais catalisadores de polimerização, co-catalisadores, monômeros ou agentes de translado de cadeia adicionais, para formar um segundo segmento polimérico ligado a uma parte ou a todo polímero inicial por meio da funcionalidade

polimerizável por adição do agente de translado polimerizável.

9. Processo para preparar um copolímero multi-ramificado compreendendo:

polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de um catalisador de polimerização olefínico e um agente de translado polimerizável num reator de polimerização, causando assim a formação de pelo menos alguma quantidade de um polímero inicial contendo funcionalidade de agente de translado polimerizado no mesmo;

descarregar o produto de reação do primeiro reator ou zona num segundo reator ou zona de polimerização operando sob condições de polimerização que são distinguíveis das do primeiro reator ou zona de polimerização;

transferir pelo menos parte do polímero inicial contendo funcionalidade de agente de translado para um local catalítico ativo no segundo reator ou zona de polimerização; e

conduzir a polimerização no segundo reator ou zona de polimerização para formar um segundo segmento polimérico ligado a uma parte ou a todo polímero inicial e tendo propriedades de polímero distinguíveis das do segmento polimérico inicial.

10. Processo para preparar um copolímero em pseudo-bloco multi-ramificado compreendendo polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de um catalisador de polimerização olefínico e um agente de translado polimerizável, causando assim a formação de pelo menos alguma quantidade de um polímero inicial terminado por um agente de translado e contendo grupos funcionais polimerizáveis por

adição no mesmo;

prosseguir com a polimerização no mesmo ou num reator de polimerização diferente, opcionalmente na presença de um ou mais catalisadores de polimerização, co-catalisadores, monômeros ou agentes de translado de cadeia adicionais, para formar um segundo segmento polimérico que é distingível do segmento polimérico inicial e ligado a uma parte ou a todo polímero inicial por meio da funcionalidade polimerizável por adição do agente de translado polimerizável.

9. Processo para preparar copolímero em pseudo-bloco multi-ramificado compreendendo polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de um catalisador de polimerização olefínico e um agente de translado polimerizável num reator de polimerização, causando assim a formação de pelo menos alguma quantidade de um polímero inicial contendo funcionalidade de agente de translado polimerizada no mesmo; descarregar o produto de reação do primeiro reator ou zona num segundo reator ou zona de polimerização operando sob condições de polimerização que são distinguíveis das do primeiro reator ou zona de polimerização;

transferir pelo menos parte do polímero inicial contendo funcionalidade de agente de translado para um local catalítico ativo no segundo reator ou zona de polimerização; e

conduzir a polimerização no segundo reator ou zona de polimerização de maneira a formar um segundo segmento polimérico que é distingível do segmento polimérico inicial e ligado a uma parte ou a todos os segmentos poliméricos iniciais.

12. Copolímero em pseudo-bloco ramificado.

13. Copolímero em pseudo-bloco multi-ramificado de acordo com a concretização 12.
14. Copolímero em pseudo-bloco multi-ramificado de acordo com a concretização 13, tendo uma estrutura molecular do tipo "pente".
15. Copolímero em pseudo-bloco ramificado ou multi-ramificado de acordo com qualquer uma das concretizações 12-14, compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um comonômero copolimerizável tendo de 3 a 20 carbonos.
16. Copolímero em pseudo-bloco ramificado ou multi-ramificado de acordo com a concretização 15, compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um comonômero copolimerizável, propileno e pelo menos um comonômero copolimerizável tendo de 4 a 20 carbonos, ou 4-metil-1-penteno e pelo menos um comonômero copolimerizável diferente tendo de 4 a 20 carbonos.
17. Mistura polimérica compreendendo: (1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno, um copolímero de etileno e um comonômero copolimerizável tendo de 3 a 20 carbonos, ou um homopolímero de propileno; e (2) um copolímero em pseudo-bloco ramificado ou multi-ramificado, de acordo com a concretização 15 ou preparado de acordo com o processo conforme definido em qualquer uma das concretizações 1-9.

[0215] O habilitado na técnica apreciará que a invenção aqui descrita pode ser praticada na ausência de qualquer componente que não tenha sido especificamente descrito.

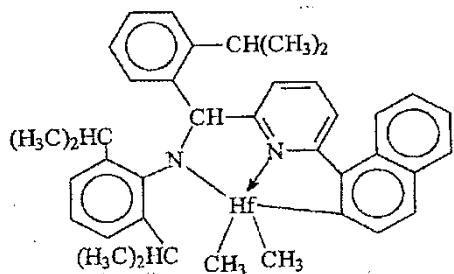
#### Exemplos

[0216] Os exemplos a seguir são provados como ilustração adicional da invenção, não devendo ser interpretados como

restitivos. O termo "da noite para o dia", se utilizado, refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C<sub>6-9</sub> disponível no comércio sob a marca ISOPAR E® da Exxon Mobil Chemical Company. Caso o nome de um composto na presente invenção não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de triagem foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC e secados antes do uso.

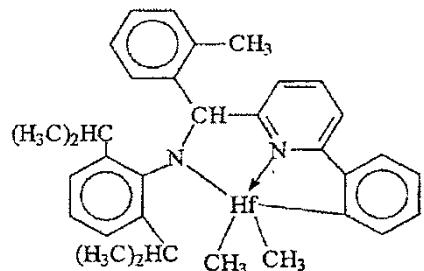
[0217] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

[0218] Catalisador (A1) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 02 de maio de 2003, e WO 04/24740.

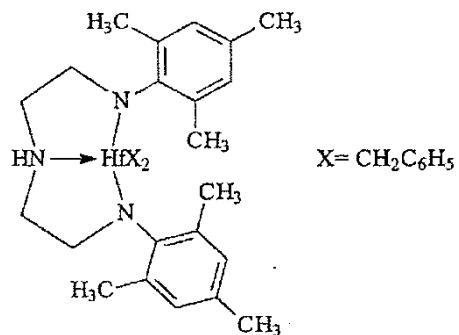


[0219] Catalisador (A2) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno-(6-piridin-

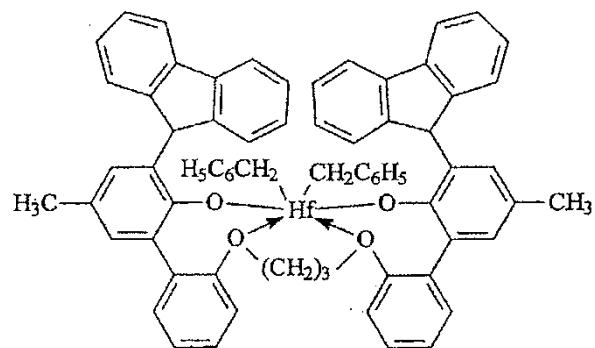
2-diil)metano] hâfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 02 de maio de 2003, e WO 04/24740.



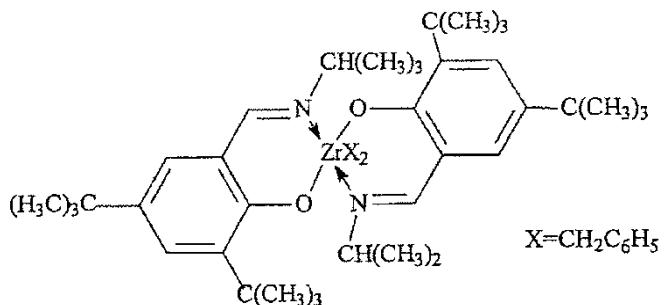
[0220] Catalisador (A3) é bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino]hâfnio dibenzila.



[0221] Catalisador (A4) é bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio(IV) dibenzila, preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



[0222] Catalisador (A5) é bis-(1-metiletil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imuno)zircônio dibenzila



[0223] A preparação do catalisador (A5) é conduzida como segue:

a). Preparação de (1-metiletínilo)(2-hidroxi-3,5-di(t-butínilo)fenil)imina

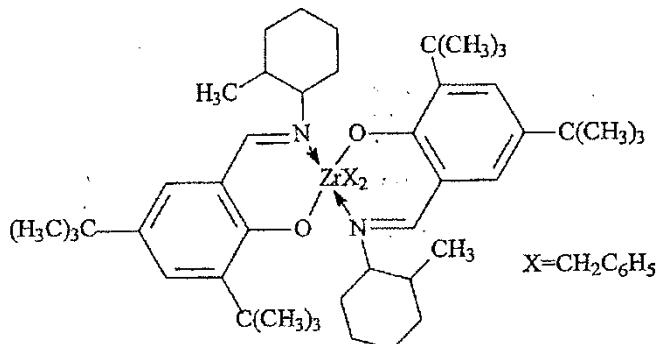
3,5-di-t-butilsalicilaldeído (3,00g) é adicionado a 10 mL de isopropilamina. A solução torna-se rapidamente amarelo-clara. Após agitação à temperatura ambiente durante 3 horas, os voláteis são removidos sob vácuo para produzir um sólido cristalino amarelo-claro (97 por cento de rendimento).

b). Preparação de (bis-(1-metiletínilo)(2-oxo-3,5-di(t-butínilo)fenil)imino)zircônio dibenzila

Uma solução de (1-metiletínilo)(2-hidroxi-3,5-di(t-butínilo)fenil)imina (605 mg, 2,2 mmol) em 5 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (500 mg, 1,1 mmol) em 50 ml de tolueno.

[0224] A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 30 minutos. O solvente é removido sob pressão reduzida para dar o produto desejado na forma de um sólido marrom-avermelhado.

[0225] Catalisador (A6) é bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxo-3,5-di(t-butínilo)fenil)imino)zircônio dibenzila



[0226] A preparação do catalisador (A6) é conduzida como segue:

a). Preparação de (1-(2-metilciclohexil)etyl)(2-oxo-3,5-di(*t*-butil)fenil)imina

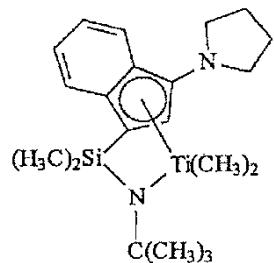
2-metilciclohexilamina (8,44 mL, 64,0 mmol) é dissolvido em metanol (90 ml) e di-*t*-butilsalicaldeído (10,00g, 42,67 mmol) é adicionado. A mistura de reação é agitada durante três horas e então resfriada até -25°C durante 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 ml) e então secado sob pressão reduzida. O rendimento é de 11,17g de um sólido amarelo.  $^1\text{H}$  NMR é compatível com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

b). Preparação de bis-(1-(2-metilciclohexil)etyl)(2-oxo-3,5-di(*t*-butil)fenil)imino)zircônio dibenzila.

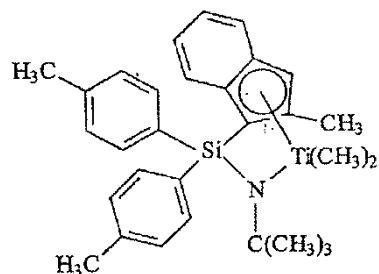
Uma solução de (1-(2-metilciclohexil)etyl)(2-oxo-3,5-di(*t*-butil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmol) em 200 mL de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a 25°C. A solução é diluída adicionalmente com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

[0227] Catalisador (A7) é (*t*-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a, 7a-η-inden-1-il)silanotitânio dimetila

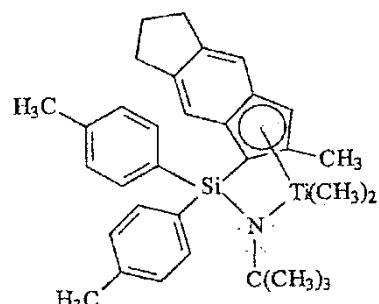
preparado substancialmente de acordo com as técnicas de USP 6.268.444:



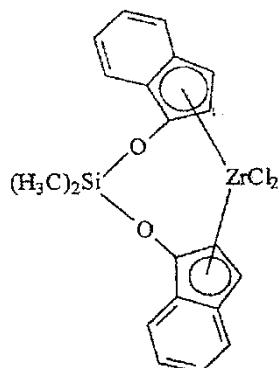
[0228] Catalisador (A8) é (t-butylamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



[0229] Catalisador (A9) é (t-butylamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8- $\eta$ -s-indacen-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286:



[0230] Catalisador (A10) é dicloreto de bis(dimetildisiloxano)(inden-1-il)zircônio da Sigma-Aldrich:



[0231] Co-catalisador 1 - Uma mistura de sais de tetracis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C<sub>14-18</sub>)amônio (adiante designado borato de armênio) preparado através da reação de uma trialquilamina de cadeia longa (Armeen™ M2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

[0232] Co-catalisador 2 - Sal misto de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecylimidazolida C<sub>14-18</sub> alquildimetilamônio preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

#### Agentes de Translado de Cadeia

[0233] Os agentes de translado polimerizáveis empregados incluem (vinil)etilzinc (PSA1), (p-vinilbenzil)etilzinc (PSA2), (vinil)1-dodecilzinc (PSA3), (2-propen-1-il)(trimetilsililmetil)zinc (PSA4), (1,4-butileno)di((2-propen-1-il)zinc) (PSA5), brometo de 5-hexenilzinc (PSA6), (2-propen-1-il)dimetilalumínio (PSA7), brometo de di(2-propen-1-il)alumínio (PSA8), di(5-hexenilzinc) (PSA9), 5-hexeniletilzinc (PSA10), e (5-hexenil)t-butilzinc (PSA11).

#### Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

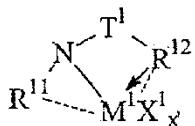
[0234] As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR)

da Symyx Technologies, Inc. é operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 e 6.316.663. As copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 80 psi (550 kPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de co-catalisador 2 com base no catalisador total utilizado. O PPR (reator de pressão paralelo) contém 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são equipadas com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µl. Cada célula tem pressão e temperatura controladas com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido (ar) são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados a cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (143 mg), 0,419 µmol de co-catalisador, agente de translado polimerizável nas quantidades indicadas, e finalmente, 0,3495 µmol de catalisador 3. Após resfriamento rápido, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso e o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. As composições poliméricas resultantes são medidas quanto ao peso molecular ( $M_w$  e  $M_n$ ) utilizando GPC. O índice de polidispersidade ( $PDI=M_w/M_n$ ) é calculado para cada polímero. A presença de alguma quantidade tanto de polímero de alto como de baixo peso molecular (PDI bimodal) comprova a

formação de alguma quantidade de um copolímero ramificado de acordo com a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um polímero ramificado, compreendendo polimerizar um ou mais monômeros polimerizáveis por adição e um agente de translado polimerizável (PSA) na presença de pelo menos um catalisador de polimerização por adição compreendendo um composto ou complexo metálico e um co-catalisador sob condições de polimerização definidas, dito processo sendo caracterizado pelo fato de o agente de translado polimerizável possuir uma ou mais porções polimerizáveis.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos algumas das ramificações serem ramificações de cadeia longa formadas a partir da polimerização de duas ou mais unidades monoméricas.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os segmentos diferentes do polímero serem preparados sob condições diferentes de processo.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de dois ou mais catalisadores de polimerização serem empregados na polimerização.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de os dois ou mais catalisadores de polimerização serem empregados em reatores de polimerização separados, conectados em série.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a polimerização ser conduzida num reator simples.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador compreender um complexo metálico correspondendo à fórmula:



onde:

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

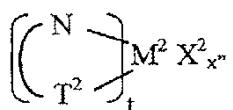
$T^1$  é um grupo de ponte divalente de 1 a 41 átomos que não hidrogênio, preferivelmente de 1 a 20 átomos que não hidrogênio, e o mais preferivelmente um grupo metileno ou silano substituído com mono ou dihidrocarbila  $C_{1-20}$ ; e

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

$M^1$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente hafnio;

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

$x'$  é um número de 0 a 5 indicando o número de tais grupos  $X^1$ ; e ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente, ou um complexo metálico correspondendo à fórmula



onde

$M^2$  é um metal dos Grupos 4-10 da Tabela Periódica dos Elementos;

$T^2$  é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

$X^2$  é halo, hidrocarbila ou hidrocarbiloxi;

$t$  é um ou dois;

$X''$  é um número selecionado para prover balanço de carga;

e T<sup>2</sup> e N são ligados por um ligante de ponte.

8. Processo para preparar um copolímero em pseudo-bloco multi-ramificado, caracterizado pelo fato de compreender:

- polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de um catalisador de polimerização de olefina e um agente de translado polimerizável, num reator de polimerização, causando assim a formação de pelo menos alguma quantidade de um polímero inicial contendo funcionalidade de agente de translado polimerizada no mesmo;

- descarregar o produto do primeiro reator ou zona de reação para um segundo reator ou zona de polimerização, sob condições de polimerização que sejam distinguíveis daquelas do primeiro reator ou zona de reação de polimerização;

- transferir pelo menos parte do polímero inicial contendo funcionalidade de agente de translado para um local catalítico ativo no segundo reator ou zona de reação; e

- conduzir a polimerização no segundo reator ou zona de polimerização de maneira a formar um segundo segmento polimérico ligado a uma parte ou a todo o polímero inicial e tendo propriedades de polímero distinguíveis do segmento polimérico inicial.

9. Processo para preparar um copolímero em pseudo-bloco multi-ramificado, caracterizado pelo fato de compreender:

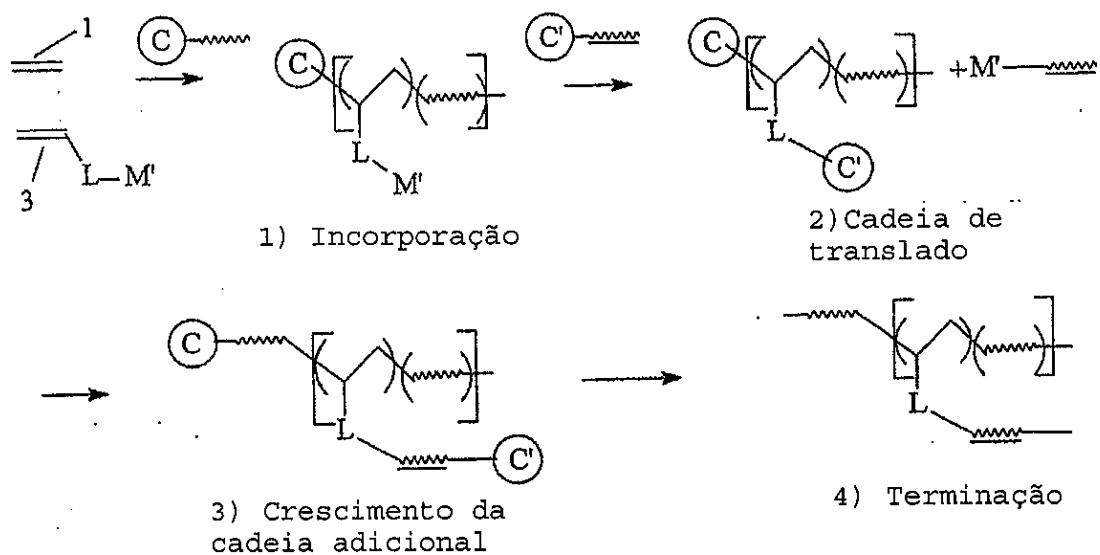
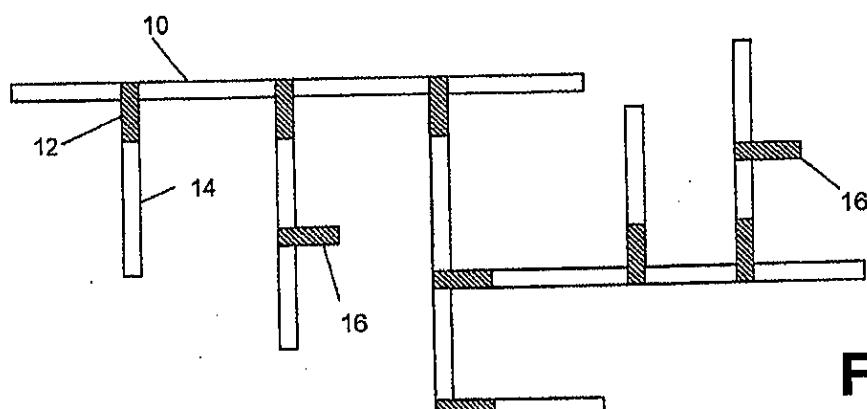
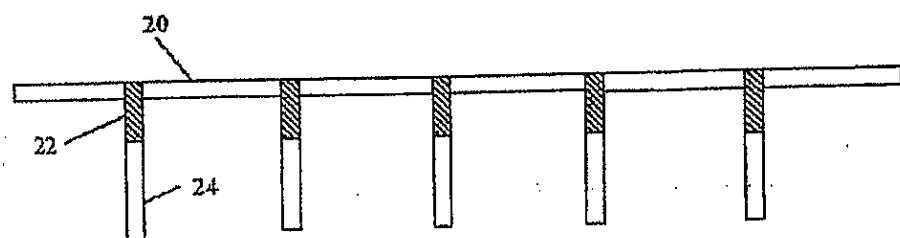
- polimerizar um ou mais monômeros olefínicos na presença de um catalisador de polimerização de olefina e um agente de translado polimerizável (PSA), causando assim a formação de pelo menos alguma quantidade de um polímero inicial terminado com um agente de translado e contendo grupos funcionais polimerizáveis por adição no mesmo;

- prosseguir com a polimerização no mesmo ou num reator de

polimerização diferente, opcionalmente na presença de um ou mais catalisadores de polimerização, co-catalisadores, monômeros ou agentes de translado de cadeia adicionais, de maneira a formar um segundo segmento polimérico ligado a uma parte ou a todo o polímero inicial por meio da funcionalidade polimerizável por adição do PSA.

10. Polímero pseudo-bloco ramificado, obtido a partir do processo definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, dito copolímero compreendendo dois ou mais blocos ou segmentos distinguíveis, caracterizado pelo fato de apresentar uma distribuição mais provável de tamanhos de blocos ligados por meio do agente de translado de cadeia remanescente.

1/1

**FIG.1****FIG.2****FIG.3**