



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

(11) PI 0710384-0 B1

(22) Data do Depósito: 24/04/2007

(45) Data de Concessão: 06/03/2018



(54) Título: SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILÓXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM A-OLEFINAS, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ETILENO COM A-OLEFINA UTILIZANDO O SISTEMA CATALÍTICO BIS-ARILARILÓXI, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO DE ETILENO OU UM COPOLÍMERO DE ETILENO COM A-OLEFINA UTILIZANDO O CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BISARILARILÓXI E CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BISARILARILÓXI

(51) Int.Cl.: C08F 4/649; C08F 10/00; C08F 10/02; C08F 12/00; C08F 32/00; C08F 110/02; C08F 210/02; C08F 210/16; C08F 4/659

(52) CPC: C08F 4/649, C08F 10/00, C08F 10/02, C08F 12/00, C08F 32/00, C08F 110/02, C08F 210/02, C08F 210/16, C08F 2420/04, C08F 4/65908, C08F 4/65912

(30) Prioridade Unionista: 20/04/2007 KR 10-2007-0039034, 24/04/2006 KR 10-2006-0036840

(73) Titular(es): SABIC SK NEXLENE COMPANY PTE. LTD

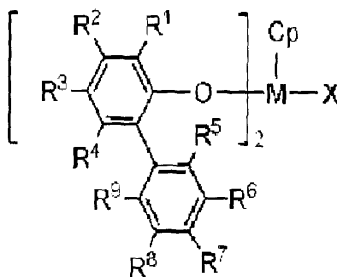
(72) Inventor(es): MYUNG AHN OK; JONG SOK HAHN; DAE HO SHIN; SANG OOK KANG; TAE JIN KIM

"SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILÓXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM α -OLEFINAS, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ETILENO COM α -OLEFINA UTILIZANDO O SISTEMA CATALÍTICO BIS-ARILARILÓXI, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO DE ETILENO OU UM COPOLÍMERO DE ETILENO COM α -OLEFINA UTILIZANDO O CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BIS-ARILARILÓXI E CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BIS-ARILARILÓXI"

Campo Técnico

[001] A presente invenção se relaciona a um sistema catalisador bis-arilfenoxi para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com alfa-olefinas, e mais particularmente a um catalisador de metal de transição do grupo IV exibido na Fórmula 1, o qual compreende um derivado de ciclopentadieno ao redor do metal de transição do grupo IV e dois ligantes de arilóxido substituídos com os derivados de arila nas orto-posições, os ligantes não sendo ligados entre si, assim como um sistema catalisador compreendendo o referido catalisador de metal de transição bis-arilariloxi e um co-catalisador de aluminoxano ou um co-catalisador de composto de boro e um método para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com as -olefinas utilizando o referido catalisador:

Fórmula 1



caracterizado pelo fato que M é um metal de transição do grupo IV na tabela periódica; Cp é um ciclopentadienil ou um derivado do mesmo, que pode se ligar em η^5 ao centro do metal; R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ nos ligantes de arilfenóxido são, cada um de forma independente, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um C1-C20 linear ou um grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de silil contendo um C1-C20 linear ou um grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de arila C6-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de arilalquila C7-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de alcóxi possuindo um C1-C20 linear ou grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de silóxi substituído com C3-C20 alquila ou C6-C20 arila, um grupo de amido ou fosfeto possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20, ou um grupo mercapto ou nitro substituído com C1-C20 alquila, e também podem opcionalmente se ligar entre si para formar um anel; um X é selecionado a partir do grupo que consiste em um átomo de halogênio, um grupo de alquila C1-C20 além de um derivado de Cp, um grupo de arilalquila C7-C30, um grupo de alcóxi possuindo um grupo de alquila C1-C20, um grupo de silóxi substituído com alquila C3-C20 e um grupo de amido possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20.

Técnica Anterior

[002] Na produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com α -olefinas de acordo com a

técnica anterior, um suposto sistema de catalisador Ziegler-Natta que consiste em um componente de catalisador principal de um composto de titânio ou vanádio e um componente co-catalisador de um composto de alumínio de alquila foi geralmente utilizado. O sistema catalisador Ziegler-Natta mostra uma atividade elevada para a polimerização do etileno, porém possui problemas nisto, devido à heterogeneidade dos locais catalíticos ativos, a distribuição do peso molecular dos polímeros produzidos é geralmente ampla, e a distribuição da composição não é uniforme, particularmente nos copolímeros de etileno com α -olefina.

[003] Recentemente, um suposto sistema catalisador de metalloceno que consiste em um composto de metalloceno dos elementos de transição do grupo IV da tabela periódica (por exemplo, titânio, zircônio, háfnio, etc.) e metilaluminoxano co-catalisador foi desenvolvido. Pelo fato de o sistema catalisador metalloceno ser um catalisador homogêneo possuindo uma espécie de catalisador de único local ativo, ele possui uma característica na qual ele pode produzir polietileno possuindo uma distribuição estreita do peso molecular e uma distribuição uniforme da composição, em comparação ao sistema catalisador Ziegler-Natta existente. Por exemplo, a Publicação da Patente Européia N° 320.762 ou 277.004 e Publicação da Patente Japonesa N° Sho 63-092621, Hei 02-84405 ou Hei 03-2347 revelam um composto de metalloceno, como Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMeCl , Cp_2ZrMe_2 ou etileno $(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$, ativado com o metilaluminoxano co-catalisador, o qual pode polimerizar o etileno em uma atividade elevada, para produzir polietileno possuindo uma distribuição do peso molecular (M_w/M_n) de 1,5-2,0. No

entanto, sabe-se que é difícil para o referido sistema catalisador obter polímeros com peso molecular elevado, e o referido sistema catalisador é inadequado para a produção de polímeros com peso molecular elevado que possuem um peso molecular médio (Mw) de mais de 100.000, porque, particularmente quando for aplicado na polimerização da solução conduzida em uma temperatura elevada de mais de 140 °C, a atividade de polimerização do mesmo será rapidamente reduzida e as reações de β -desidrogenação irão predominar.

[004] Neste meio tempo, como um catalisador capaz de produzir polímeros com peso molecular elevado em uma atividade catalisadora elevada nas condições de polimerização da solução para a homopolimerização de etileno ou copolimerização de etileno com α -olefinas, um suposto "catalisador de geometria limitada" (catalisador de único local ativo) possuindo um metal de transição conectado a uma estrutura de anel foi relatado. As Publicações de Patente Européia N° 0416815 e 0420436 revelam um exemplo no qual um grupo de amido é conectado ao ligante de ciclopentadienil na forma de uma estrutura de anel, e a Publicação da Patente Européia N° 0842939 mostra um exemplo de um catalisador no qual um composto de fenol como um composto doador de elétron é conectado ao ligante de ciclopentadieno na forma de uma estrutura de anel. No entanto, pelo fato de a produção da reação de formação de anel entre o ligante e o composto de metal de transição em uma etapa de sintetização deste catalisador de geometria limitada ser muito baixa, é muito difícil utilizar comercialmente o catalisador de geometria limitada.

[005] Por outro lado, um exemplo de um catalisador, o qual é um catalisador não metaloceno, porém não um catalisador de geometria limitada, e, ao mesmo tempo, pode ser utilizado em condições de temperatura elevada, é revelado na Patente Norte-Americana N° 6.329.478 e na Publicação de Patente Coreana N° 2001-0074722. Nessas patentes, pode ser observado que um catalisador de único local ativo que possui um composto de fosfinimina como um ligante mostra uma conversão elevada de etileno na copolimerização de etileno com α -olefina em uma condição de polimerização da solução em temperatura elevada de mais de 140 °C. No entanto, para a síntese do ligante de fosfinimina, um composto restritivo de fosfina deve ser utilizado, o qual é muito difícil de ser utilizado para os polímeros de olefina generalizados, por ser prejudicial ao corpo humano e ao meio-ambiente. A Patente Norte-Americana 5.079.205 revela um exemplo de um catalisador que possui um ligante de bis-fenóxido, e a Patente Norte-Americana N° 5.043.408 revela um exemplo de um catalisador que possui um ligante de bis-fenóxido de quelato, mas esses catalisadores possuem uma atividade muito baixa, e, dessa forma, são difíceis de serem utilizados comercialmente para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com α -olefinas, a qual é conduzida em temperaturas elevadas.

[006] Além dos exemplos acima, um exemplo relacionado à síntese de um ligante fenólico como um catalisador não metaloceno e o uso do mesmo na polimerização foi relatado na literatura "Organometallics 1998, 17, 2152 (Nomura, et al.)", mas este exemplo é limitado a um grupo de isopropila, um substituinte simples de alquila, e é, dessa

forma, diferente de um catalisador arilariloxi, de acordo com a presente invenção com relação às propriedades estruturais e eletrônicas. Além disso, não há nenhuma menção de reatividade de polimerização em temperatura elevada. Por outro lado, o caso de um ligante de arilfenóxi é mencionado na literatura "J. Organomet. Chem. 1999, 591, 148 (Rothwell, P. et al.)", mas esta literatura não reconheceu o efeito de um substituinte de arila na orto-posição e não mostra a aplicação concreta do ligante como um catalisador para a polimerização.

Revelação da Invenção

Problema Técnico

[007] Os presentes inventores conduziram estudos extensos para superar os problemas descritos acima e, como resultado, descobriram que um catalisador de metal de transição não legados compreendendo um derivado de ciclopentadieno e dois ligantes de arilóxido substituídos por um derivado de arila nas duas orto-posições mostra uma excelente atividade catalisadora na polimerização do etileno. Com base neste fato, os presentes inventores desenvolveram um catalisador que possibilita que os homopolímeros ou copolímeros de etileno com peso molecular elevado com α -olefinas sejam produzidos em uma atividade elevada em um processo de polimerização conduzido em temperaturas elevadas, dessa forma completando a presente invenção.

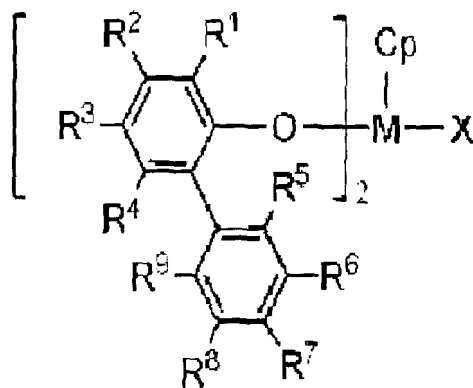
[008] Da mesma forma, é objeto da presente invenção fornecer um catalisador de único local ativo que é sintetizado de forma muito econômica utilizando matérias-primas que não agredem a natureza e possuem uma excelente atividade catalisadora na polimerização do etileno, assim

como no método de polimerização que possibilita que os homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno/ α -olefina, que possuem diversas propriedades físicas, sejam produzidos utilizando o referido componente catalisador economicamente a partir de um ponto de vista comercial.

Solução Técnica

[009] Para atingir os objetos acima, de acordo com um aspecto da presente invenção, foi fornecido um catalisador de metal de transição de bis-arilfenoxi exibido na Fórmula 1, o qual compreende um derivado de ciclopentadieno ao redor de um metal de transição e dois ligantes de arilóxido substituídos por derivados de arila nas orto-posições, sendo que os ligantes não são ligados entre si:

Fórmula 1



caracterizado pelo fato que M é um metal de transição do grupo IV na tabela periódica; Cp é um ciclopentadienil ou um derivado do mesmo, que pode formar uma ligação em η^5 ao metal central; R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ nos ligantes de arilfenóxido são, cada um de forma independente, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um C1-C20 linear ou um grupo de alquila não linear, opcionalmente substituído com

pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de silil contendo um C1-C20 linear ou um grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de arila C6-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de arilalquila C7-C30 opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de alcóxi possuindo um C1-C20 linear ou grupo de alquila não linear opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio, um grupo de silóxi substituído com C3-C20 alquila ou C6-C20 arila, um grupo de amido ou fosfeto possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20, ou um grupo mercapto ou nitro substituído com C1-C20 alquila, esses substituintes também podem opcionalmente se ligar entre si para formar um anel; e X é selecionado a partir do grupo que consiste em um átomo de halogênio, um grupo de alquila C1-C20 além de um derivado de Cp, um grupo de arilalquila C7-C30, um grupo de alcóxi possuindo um grupo de alquila C1-C20, um grupo de silóxi substituído com alquila C3-C20 e um grupo de amido possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20.

[0010] De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um sistema de catalisador que compreende o referido catalisador de metal de transição e um composto de alumínio ou boro como um co-catalisador.

[0011] Ainda de acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método para a produção de polímeros de etileno utilizando o referido catalisador de metal de transição.

Efeitos Vantajosos

[0012] O sistema de catalisador bis-arilariloxi, de acordo com a presente invenção, é fácil de ser manuseado, é preparado utilizando matérias-primas que não agridem a natureza e também é sintetizado utilizando um processo simples, de forma que possa produzir homopolímeros ou copolímeros de etileno em grande quantidade de forma econômica. Além disso, o catalisador possui uma excelente estabilidade térmica e, dessa forma, possui uma boa reatividade de copolimerização com as α -olefinas maiores, ao passo que mantém a atividade catalítica elevada mesmo em condições de polimerização da solução em temperatura elevada, e pode produzir polímeros com peso molecular elevado. Dessa forma, o sistema catalisador, de acordo com a presente invenção, possui uma grande utilidade, em comparação aos catalisadores metalloceno ou não metalloceno de único local ativo previamente conhecidos. Da mesma forma, o sistema de catalisador bis-arilariloxi, de acordo com a presente invenção, é útil para a produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno/ α -olefina, os quais possuem diversas propriedades físicas.

[0013] Embora uma configuração preferida da presente invenção tenha sido descrita para fins de ilustração, os que possuem habilidade na técnica irão reconhecer que essas diversas modificações, acréscimos e substituições são possíveis, sem se afastar do escopo e essência da invenção, conforme revelado nas reivindicações em anexo.

Breve Descrição dos Desenhos

[0014] Os objetos, características e vantagens acima e outros da presente invenção serão mais claramente

compreendidos a partir da descrição detalhada a seguir, compreendidos em conjunto com os desenhos em anexo, no qual:

[0015] A figura 1 mostra a estrutura cristalina de um catalisador de bis(2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)titânio(IV) cloreto, de acordo com o Exemplo 5 de Preparo da presente invenção 1.

[0016] A figura 2 mostra de forma comparativa os voltamogramas cíclicos dos catalisadores bis(2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)titânio(IV) cloreto, (2-fenilfenóxi) (penta-metilciclopentadienil)titânio(IV) dicloreto e tris(2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)titânio(IV), de acordo com o Exemplo de Preparo desta invenção e Exemplos de Preparo Comparativos.

[0017] A figura 3 mostra um espectro de cromatografia em gel, exibindo a distribuição do peso molecular de um copolímero de etileno-1-octeno sintetizado, utilizando um catalisador de bis(fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)titânio(IV) cloreto, de acordo com o Exemplo 8 da presente invenção.

[0018] A figura 4 mostra o espectro ^{13}C -NMR de um copolímero de etileno-1-octeno (12,9 % de peso 1-octeno) sintetizado, utilizando um catalisador bis(fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)titânio(IV) cloreto, de acordo com o Exemplo 8 da presente invenção.

Melhor Modo de Conduzir a Invenção

[0019] Daqui em diante, a presente invenção será descrita com mais detalhes.

[0020] M, no catalisador de metal de transição exibido na Fórmula 1 acima, é preferivelmente titânio, zircônio ou háfnio. Além disso, Cp é um ânion de

ciclopentadieno ou um derivado do mesmo, o qual forma uma ligação em η^5 com o metal central. De forma mais específica, os exemplos de Cp incluem ciclopentadienil, metilciclopentadienil, dimetilciclopentadienil, tetrametilciclopentadienil, pentametilciclopentadienil, butilciclopentadienil, sec-butilciclopentadienil, tert-butilmetilciclopentadienil, trimetilsililciclopentadienil, indenil, metilindenil, dimetilindenil, etilindenil, isopropilindenil, fluorenil, metilfluorenil, dimetilfluorenil, etilfluorenil e isopropilfluorenil.

[0021] Na definição de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 presente nos ligantes de arilfenóxido, exemplos de átomo de halogênio incluem um átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo e átomo de iodo. Além disso, exemplos do grupo C1-C20 de alquila incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de n-propila, um grupo de isopropila, um grupo de n-butila, um grupo de sec-butila, um grupo de tert-butila, um grupo de n-pentila, um grupo de neopentila, um grupo de amila, um grupo de n-hexila, um grupo de n-octila, um grupo de n-decila, um grupo de n-dodecila, um grupo de n-pentadecila, um grupo de n-eicosila e similares e preferíveis exemplos do mesmo incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de isopropila, um grupo de tert-butila e um grupo de amila. Além disso, exemplos um grupo de C1-C20 alquila opcionalmente substituído com pelo menos um átomo de halogênio incluem um grupo de fluorometila, um grupo de di-fluorometila, um grupo de trifluorometila, um grupo de clorometila, um grupo de diclorometila, um grupo de triclorometila, um grupo de bromometila, um grupo de dibromometila, um grupo de tribromometila, um grupo de

iodometila, um grupo de diiodometila, um grupo de triiodometila, um grupo de fluoroetila, um grupo de difluoroetila, um grupo de trifluoroetila, um grupo de tetrafluoroetila, um grupo de pentafluoroetila, um grupo de cloroetila, um grupo de dicloroetila, um grupo de tricloroetila, um grupo de tetracloroetila, um grupo de pentacloroetila, um grupo de bromoetila, um grupo de dibromoetila, um grupo de tribromoetila, um grupo de tetrabromoetila, um grupo de pentabromoetila, um grupo de perfluoropropila, um grupo de per-fluorobutila, um grupo de perfluoropentila, um grupo de perfluorohexila, um grupo de perfluorooctila, um grupo de perfluorododecila, um grupo de perfluoropentadecila, um grupo de perfluoroeicosila, um grupo de per-cloropropila, um grupo de perclorobutila, um grupo de percloropentila, um grupo de perclorohexila, um grupo de perclorooctila, um grupo de perclorododecila, um grupo de percloropentadecila, um grupo de per-cloroeicosila, um grupo de perbromopropila, um grupo de perbromobutila, um grupo de perbromopentila, um grupo de perbromohexila, um grupo de perbromooctila, um grupo de perbromododecila, um grupo de perbro-mopentadecila, um grupo de perbromoeicosila e similares, preferível sendo um grupo de trifluorometila. Além disso, nos referidos substituintes nos ligantes de arilfenóxido, exemplos do grupo de silila substituídas com C1-C20 alquila incluem um grupo de metilsilila, um grupo de etilsilila, um grupo de fenilsilila, um grupo de dimetilsilila, um grupo de dietilsilila, um grupo de difenilsilila, um grupo de trimetilsilila, um grupo de trietilsilila, um grupo de tri-n-propilsilila, um grupo de triisopropilsilila, um grupo de tri-n-butilsilila, um grupo

de tri-sec-butil silila, um grupo de tri-tert-butilsilila, um grupo de tri-isobutilsilila, um grupo de tert-butildimetilsilila, um grupo de tri-n-pentilsilila, um grupo de tri-n-hexilsilila, um grupo de tri-ciclohexilsilila, um grupo de trifenilsilila e similares, e preferíveis exemplos do mesmo incluem um grupo de trimetilsilila, um grupo de tert-butildimetilsilila e um grupo de trifenilsilila. Exemplos do grupo de arila C6-C30 incluem um grupo de fenila, um grupo de 2-tolila, um grupo de 3-tolila, um grupo de 4-tolila, um grupo de 2,3-xilila, um grupo de 2,4-xilila, um grupo de 2,5-xilila, um grupo de 2,6-xilila, um grupo de 3,4-xilila, um grupo de 3,5-xilila, um grupo de 2,3,4-trimetilfenila, um grupo de 2,3,5-trimetilfenila, um grupo de 2,3,6-trimetilfenila, um grupo de 2,4,6-trimetilfenila, um grupo de 3,4,5-trimetilfenila, um grupo de 2,3,4,5-tetrametilfenila, um grupo de 2,3,4,6-tetrametilfenila, um grupo de 2,3,5,6-tetrametilfenila, um grupo de pentametilfenila, um grupo de etilfenila, um grupo de n-propilfenila, um grupo de isopropilfenila, um grupo de n-butilfenila, um grupo de sec-butilfenila, um grupo de tert-butilfenila, um grupo de n-pentilfenila, um grupo de neopentilfenila, um grupo de n-hexilfenila, um grupo de n-octilfenila, um grupo de n-decilfenila, um grupo de n-dodecilfenila, um grupo de n-tetradecilfenila, um grupo de naftila, um grupo de antracenila e similares, e preferivelmente um grupo de fenila, um grupo de naftila, um grupo de bifenila, um grupo de 2-isopropilfenila, um grupo de 3,5-xilila e um grupo de 2,4,6-trimetilfenila. Além disso, exemplos do grupo de arilalquila C7-C30 incluem um grupo de benzila, um grupo de (2-metilfenila)metila, um grupo de (3-

metilfenila)metila, um grupo de (4-metilfenila)metila, um grupo de (2,3-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,4-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,5-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,6-dimetilfenila)metila, um grupo de (3,4-dimetilfenila)metila, um grupo de (4,5-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,4-trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,5-trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,6-trimetilfenila)metila, um grupo de (3,4,5-trimetilfenila)metila, um grupo de (2,4,6-trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,4,5-tetrametilfenila)metila, um grupo de (2,3,4,6-tetrametilfenila)metila, um grupo de (2,3,5,6-tetrametilfenila)metila, um grupo de (pentametilfenila)metila, um grupo de (etilfenila)metila, um grupo de (n-propilfenila)metila, um grupo de (isopropilfenila)metila, um grupo de (n-butilfenila)metila, um grupo de (sec-butilfenila)metila, um grupo de (tert-butilfenila)metila, um grupo de (n-pentilfenila)metila, um grupo de (neopentilfenila)metila, um grupo de (n-hexilfenila)metila, um grupo de (n-octilfenila)metila, um grupo de (n-decilfenila)metila, um grupo de (n-tetradecilfenila)metila, um grupo de naftilmetila, um grupo de antracenilmetila e semelhantes, e um grupo de benzila é mais preferível. Além disso, exemplos do grupo de alcóxi C1-C20 incluem um grupo de metóxi, um grupo de etóxi, um grupo de n-propóxi, um grupo de isopropóxi, um grupo de n-butóxi, um grupo de sec-butóxi, um grupo de tert-butóxi, um grupo de n-pentilóxi, um grupo de n-hexilóxi, um grupo de n-octilóxi, um grupo de n-dodecilóxi, um grupo de n-pentadecilóxi, um grupo de n-eicosilóxi e similares, e exemplos preferidos dos

mesmos incluem um grupo de metóxi, um grupo de etóxi, um grupo de isopropóxi e um grupo de tert-butóxi. Além disso, exemplos do grupo de silóxi substituído com C3-C20 alquila ou C6-C20 arila incluem um grupo de trimetilsilóxi, um grupo de trietilsilóxi, um grupo de tri-n-propilsilóxi, um grupo de triisopropilsilóxi, um grupo de tri-n-butilsilóxi, um grupo de tri-sec-butilsilóxi, um grupo de tri-tert-butilsilóxi, um grupo de triisobutilsilóxi, um grupo de tert-butildimetilsilóxi, um grupo de tri-n-pentilsilóxi, um grupo de tri-n-hexilsilóxi, um grupo de triciclo-hexilsilóxi, um grupo de trifenilasilóxi e similares, e preferivelmente um grupo de trimetilsilóxi, um grupo de tert-butildimetilsilóxi e um grupo de trifenilasilóxi, e esses substituintes podem ser substituídos com pelo menos um átomo de halogênio. Além disso, exemplos do grupo de amido ou grupo de fosfeto possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20 inclui um grupo de dimetilamino, um grupo de dietilamino, um grupo de di-n-propilamino, um grupo de diisopropilamino, um grupo de di-n-butilamino, um grupo de di-sec-butilamino, um grupo de di-tert-butilamino, um grupo de di-isobutilamino, um grupo de tert-butilisopropilamino, um grupo de di-n-hexilamino, um grupo de di-n-octilamino, um grupo de di-n-decilamino, um grupo de difenilaamino, um grupo de dibenzilaamida, um grupo de metiletilamida, um grupo de metilfenilaamida, um grupo de benzilahexilamida, um grupo de bistrimetilsililaamina, um grupo de bis-tert-butildimetilsililaamina e similares, e grupos de fosfeto substituídos com o mesmo grupo de alquila conforme utilizado nos grupos de amido exemplificados acima, e os exemplos preferidos do mesmo incluem um grupo de dimetilamina, um

grupo de dietilamina e um grupo de difenilaamida. Além disso, exemplos do grupo mercapto C1-C20 incluem metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, isopropilmercaptano, 1-butilmercaptano, isopentilmercaptano e similares, e preferivelmente etilmercaptano e isopropilmercaptano.

[0022] Na definição de X no catalisador de metal de transição exibido na Fórmula 1 acima, exemplos de átomo de halogênio incluem um átomo de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo, um átomo de iodo e similares. Além disso, na definição de X, exemplos do grupo de alquila C1-C20 além do derivado de Cp incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de n-propila, um grupo de isopropila, um grupo de n-butila, um grupo de sec-butila, um grupo de tert-butila, um grupo de n-pentila, um grupo de neopentila, um grupo de amila, um grupo de n-hexila, um grupo de n-octila, um grupo de n-decila, um grupo de n-dodecila, um grupo de n-pentadecila, um grupo de n-eicosila e similares, e preferivelmente um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de isopropila, um grupo de tert-butila e um grupo de amila. Além disso, exemplos do grupo de arilalquila C7-C30 na definição de X incluem um grupo de benzila, um grupo de (2-metilfenila)metila, um grupo de (3-metilfenila)metila, um grupo de (4-metilfenila)metila, um grupo de (2,3-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,4-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,5-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,6-dimetilfenila)metila, um grupo de (3,4-dimetilfenila)metila, um grupo de (4,5-dimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,4-trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,5-trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,6-trimetilfenila)metila, um grupo de (3,4,5-

trimetilfenila)metila, um grupo de (2,4,6-trimetilfenila)metila, um grupo de (2,3,4,5-tetrametilfenila)metila, um grupo de (2,3,4,6-tetrametilfenila)metila, um grupo de (2,3,5,6-tetrametilfenila)metila, um grupo de (pentametilfenila)metila, um grupo de (etilfenila)metila, um grupo de (n-propilfenila)metila, um grupo de (isopropilfenila)metila, um grupo de (n-butilfenila)metila, um grupo de (sec-butilfenila)metila, um grupo de (tert-butilfenila)metila, um grupo de (n-pentilfenila)metila, um grupo de (neopentilfenila)metila, um grupo de (n-hexilfenila)metila, um grupo de (n-octilfenila)metila, um grupo de (n-decilfenila)metila, um grupo de (n-tetradecilfenila)metila, um grupo de naftilmetila, um grupo de antracenilmetila e similares, preferível sendo um grupo de benzila. Além disso, exemplos do grupo de alcóxi C1-C20 na definição de X incluem um grupo de metóxi, um grupo de etóxi, um grupo de n-propóxi, um grupo de isopropóxi, um grupo de n-butóxi, um grupo de sec-butóxi, um grupo de tert-butóxi, um grupo de n-pentilóxi, um grupo de n-hexilóxi, um grupo de n-octilóxi, um grupo de n-dodecilóxi, um grupo de n-pentadecilóxi, um grupo de n-eicosilóxi e similares, e exemplos preferidos do mesmo incluem um grupo de metóxi, um grupo de etóxi, um grupo de isopropóxi e um grupo de tert-butóxi. Além disso, exemplos do grupo de silóxi substituído com alquila C3-C20 incluem um grupo de trimetilsilóxi, um grupo de trietilsilóxi, um grupo de tri-n-propilsilóxi, um grupo de triisopropilsilóxi, um grupo de tri-n-butilsilóxi, um grupo de tri-sec-butilsilóxi, um grupo de tri-tert-butilsilóxi, um grupo de triisobutilsilóxi, um grupo de

tert-butildimetilsilóxi, um grupo de tri-n-pentilsilóxi, um grupo de tri-n-hexilsilóxi, um grupo de triciclohexilsilóxi e similares, e preferivelmente um grupo de trimetilsilóxi e um grupo de tert-butildimetilsilóxi. Além disso, na definição de X, exemplos do grupo de amido ou grupo de fosfeto possuindo um grupo de hidrocarboneto C1-C20 incluem um grupo de dimetilamino, um grupo de dietilamino, um grupo de di-n-propilamino, um grupo de diisopropilamino, um grupo de di-n-butilamino, um grupo de di-sec-butilamino, um grupo de di-tert-butilamino, um grupo de diisobutilamino, um grupo de tert-butilisopropilamino, um grupo de di-n-hexilamino, um grupo de di-n-octilamino, um grupo de di-n-decilamino, um grupo de difenilaamino, um grupo de dibenzilaamida, um grupo de metiletilamida, um grupo de metilfenilaamida, um grupo de benzilahexilamida, um grupo de bistrimetilsililaamino, um grupo de bis-tert-butildimetilsililaamino e similares, e grupos de fosfeto substituídos com o mesmo grupo de alquila conforme utilizado nos grupos de amido exemplificados acima, e exemplos preferidos do mesmo incluem um grupo de dimetilamino, um grupo de dietilamino e um grupo de difenilaamida.

[0023] Neste meio tempo, para que o catalisador do metal de transição da Fórmula 1 seja utilizado como um componente catalisador ativo na produção de homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com um α -comonômero, o catalisador de metal de transição pode agir preferivelmente com um composto de aluminoxano ou um composto de boro como um co-catalisador, o qual pode agir como um contra-íon (ou seja, ânion) que possui uma força de ligação fraca, enquanto

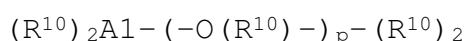
cationiza o metal central pela extração do ligante X do complexo de metal de transição.

[0024] Como o composto de aluminoxano na presente invenção, um aluminoxano geralmente bem conhecido representado pela Fórmula 2 ou 3 abaixo é principalmente utilizado:

Fórmula 2



Fórmula 3



caracterizado pelo fato que R^{10} é um grupo de alquila C1-C20, preferivelmente um grupo de metila ou um grupo de isobutila, e m e p são, cada um de forma independente, uma variação de número inteiro de 5 a 20.

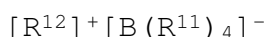
[0025] Com relação à razão da mistura entre os dois componentes para a utilização do catalisador inventivo de metal de transição como um catalisador ativo real, a razão molar do metal central: alumínio é preferivelmente 1:20 a 1:10.000, e mais preferivelmente 1:50 a 1:5.000.

[0026] Além disso, o composto de boro, o qual pode ser utilizado como um co-catalisador na presente invenção, pode ser selecionado a partir dos compostos representados pelas Fórmulas 4 a 6 abaixo, conforme pode ser observado na Patente Norte-Americana N° 5.198.401:

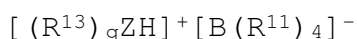
Fórmula 4



Fórmula 5



Fórmula 6



caracterizado pelo fato que B é um átomo de boro; R^{11} é um grupo de fenila não substituída ou um grupo de fenila substituída com 3-5 substituintes selecionados de um grupo de alquila C1-C4 e grupo de alcóxi substituído ou não substituído com um átomo de halogênio; R^{12} é um cátion aromático cíclico C5-C7 ou um cátion aromático substituído por alquila, por exemplo, um cátion trifenilametil; Z é um átomo de nitrogênio ou de fósforo; R^{13} é um radical de alquila C1-C4 ou um radical de anilina substituído com dois grupos de alquila C1-C4 em conjunto com um átomo de nitrogênio; e q é um número inteiro de 2 ou 3.

[0027] Exemplos preferidos do co-catalisador de boro incluem tris(pentafluorofenila)borano, tris(2,3,5,6-tetrafluorofenila)borano, tris(2,3,4,5-tetrafluorofenila)borano, tris(3,4,5-trifluorofenila)borano, tris(2,3,4-trifluorofenila)borano, fenilabis (pentafluorofenila)borano, tetrakis(pentafluorofenila)borato, tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorofenila)borato, tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenila)borato, tetrakis(3,4,5-trifluorofenila)borato, tetrakis(2,2,4-trifluorofenila)borato, fenilatrís(pentafluorofenila)borato e tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenila)borato. Além disso, combinações específicas delas incluem ferroceno tetrakis(pentafluorofenila)borato, 1,1'-dimetilferroceno tetrakis(pentafluorofenila)borato, tetrakis(pentafluorofenila) borato de prata, trifenilametil tetrakis(pentafluorofenila)borato, trifenilametil tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenila)borato, trietilamônio tetrakis(pentafluorofenila)borato, tripropilamônio tetrakis(pentafluorofenila)borato, tri-n-butilamônio

tetrakis(pentafluorofenila)borato, tri(n-butil)amônio
 tetrakis (3,5-bistrifluorometilfenila)borato, N,N-
 dimetilanilina tetrakis(pentafluorofenila)borato, N,N-
 dietilanilina tetrakis(pentafluorofenila)borato, N,N-2,4,6-
 pentametilanilina tetrakis(pentafluorofenila)borato, N,N-
 dimetilanilina tetrakis(3,5-bistrifluorometilfenila)borato,
 diisopro-pila-mônio tetrakis(pentafluorofenila)borato,
 diciclohexilamônio tetrakis(pentafluorofenila)borato,
 trifenilafosfônio tetra-kis(pentafluorofenila)borato,
 tri(metilfenila)fosfônio te-trakis(pentafluorofenila) borato,
 tri(dimetilfenila)fosfônio tetrakis
 (pentafluorofenila)borato e similares, e dentre eles,
 trifenilametil tetrakis(pentafluorofenila) borato, N,N-
 dimetilanilina tetrakis(pentafluorofenila)borato e
 tris(pentafluorofenila)borano são os mais preferíveis.

[0028] No sistema catalisador que compreende o co-catalisador de boro, a razão molar do metal central: átomo de boro é preferivelmente 1:0.01 a 1:100, e mais preferivelmente 1:0.5 a 1:5.

[0029] O sistema de catalisador de metal de transição, de acordo com a presente invenção, pode, se necessário, compreender uma mistura do referido composto de boro com um composto organoalumínio ou uma mistura do referido composto de boro com o referido aluminoxano. Neste caso, o composto de alumínio é utilizado para remover um composto polar que age como um veneno catalisador em um solvente de reação, mas também pode agir como um agente de alquilação, se X do componente catalisador for halogênio.

[0030] O composto de organoalumínio é representado pela Fórmula 7 abaixo:

Fórmula 7



caracterizado pelo fato que R^{14} é um grupo de alquila, possuindo 1 a 8 átomos de carbono, E é um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio, e 'r' é um número inteiro que varia de 1 a 3.

[0031] Exemplos específicos dos compostos de organoalumínio, o qual pode ser utilizado na presente invenção, inclui trialquilalumínio, como o trimetilalumínio, trietilalumínio, tripropilalumínio, triisopropilalumínio e trihexilalumínio; tricicloalquilaluminios, como o triciclohexilalumínio e triciclooctilalumínio; cloretos de di-alquilalumínio, como o cloreto de dimetilalumínio, cloreto de dietilalumínio, cloreto de dipropilalumínio, cloreto de diisobutilalumínio e cloreto de dihexilalumínio; dicloretos de alquilalumínio, como o dicloreto de metilalumínio, dicloreto de etilalumínio, dicloreto de propilalumínio, dicloreto de isobutilalumínio e dicloreto de hexilalumínio; e hidretos de dialquilalumínio, como o hidreto de dimetilalumínio, hidreto de dietilalumínio, hidreto de dipropilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio e hidreto de dihexilalumínio; preferivelmente trialquilalumínio e mais preferivelmente trietilalumínio e triisobutilalumínio.

[0032] Neste documento, a razão molar do metal central: átomo de alumínio é preferivelmente 1: 0.1-100: 10-1000, e mais preferivelmente 1: 0.5-5: 25-500.

[0033] Conforme outro aspecto da presente invenção, o método para a produção de polímeros de etileno utilizando os referidos sistemas de catalisador de metal de transição

são conduzidos ao trazer o referido catalisador de metal de transição, o referido co-catalisador e um monômero de etileno, se necessário, um co-monômero de vinila, em contato entre si na presença de um solvente orgânico adequado. Neste caso, os componentes do catalisador e co-catalisador de metal de transição podem ser separadamente acrescentados ao reator. De forma alternativa, uma mistura previamente preparada do mesmo pode ser adicionada ao reator. Neste documento, as condições de mistura, como a ordem de acréscimo, temperatura ou concentração não são especificamente limitadas.

[0034] Um solvente orgânico preferido que pode ser utilizado no referido método de produção é um hidrocarboneto C3-C20, e exemplos específicos do mesmo incluem butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benzeno, tolueno, xileno e similares.

[0035] De forma específica, na produção de polietileno de densidade elevada (HDPE) como um homopolímero de etileno, etileno como um monômero é utilizado sozinho e a pressão do etileno adequado para a presente invenção é preferivelmente 1-1.000 atm, e mais preferivelmente 10-150 atm. Além disso, a polimerização do etileno é conduzida em uma temperatura de 60-300 °C e preferivelmente 80-250 °C.

[0036] Na produção de um copolímero de etileno com α -olefina, a α -olefina que possui 3 a 18 átomos de carbono pode ser utilizada como um comonômero juntamente com o etileno, e pode preferivelmente ser selecionada a partir de um grupo que consiste em propileno, 1-butenos, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno,

1-hexadeceno e 1-octadeceno. Mais preferivelmente, o etileno pode ser co-polimerizado com 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno ou 1-deceno. Neste caso, a pressão preferida e a temperatura de polimerização do etileno são as mesmas conforme descritas acima para a produção de polietileno de densidade elevada (HDPE) e um copolímero de etileno produzido de acordo com o método inventivo geralmente possui um conteúdo de etileno de mais de 60 % de peso, e preferivelmente 75 % de peso. O polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), produzido utilizando a α -olefina C4-C10 como um comonômero conforme descrito acima, possui uma densidade que varia de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc, e o método inventivo também pode ser aplicado para a produção de polietileno de baixa densidade ou densidade ultra baixa (VLDPE ou ULDPE) que possui uma densidade de menos de 0,910 g/cc. Além disso, na produção de um homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a presente invenção, o hidrogênio pode ser utilizado como um agente para o controle do peso molecular do polímero, e o polímero geralmente possui o peso molecular médio (Mw) de 50.000–500.000 g/mol.

[0037] Pelo fato de o sistema catalisador sugerido na presente invenção estar presente na forma homogênea em um reator, ele é preferivelmente utilizado em um processo de polimerização de solução, o qual é conduzido em uma temperatura superior ao ponto de fusão do polímero relevante. No entanto, conforme revelado na Patente Norte-Americana Nº 4.752.597, um sistema catalisador heterogêneo formado ao suportar o referido catalisador e co-catalisador de metal de transição em um suporte de óxido de metal poroso também pode

ser utilizado em um processo de polimerização de suspensão ou processo de polimerização de fase de vapor.

Modo para a Invenção

[0038] Daqui em diante, a presente invenção será descrita em detalhes com relação aos exemplos, mas esses exemplos não devem ser interpretados de forma a limitar o escopo da presente invenção.

[0039] A menos que de outra forma especificado, todos os experimentos para os ligantes de sintetização e catalisadores foram conduzidos utilizando o Schlenk Padrão ou técnicas de porta-luvas em uma atmosfera de nitrogênio, e os solventes orgânicos utilizados em reações foram refluxados na presença de um metal de sódio e benzofenona para remover a água, e destilados logo antes do uso. A análise de H-NMR dos ligantes sintetizados e catalisadores foi realizada utilizando a espectroscopia Varian Oxford 300 MHz em temperatura ambiente. O peso molecular dos compostos catalisadores sintetizados foi medido utilizando Quatro micro MS (Micromass) em uma fonte de ionização do modo APCI em uma taxa de fluxo de efusão direta de 20 ml/min.

[0040] O ciclohexano do solvente de polimerização foi utilizado após ter removido de forma suficiente a água, o oxigênio e outras substâncias venenosas catalíticas deste ponto em diante, ao passá-lo por uma coluna compactada com o gel sílica, peneira molecular 5A e alumínio ativado e borbulhando-o com nitrogênio de pureza elevada. Os polímeros produzidos foram analisados da forma a seguir.

1. Índice de fundição (MI)

Isto foi medido de acordo com ASTM D 2839.

2. Densidade

Esta foi medida utilizando uma luna com graduação de densidade de acordo com ASTM D 1505.

3. Análise do ponto de fusão (T_m)

[0041] O ponto de fusão foi medido utilizando o Dupont DSC2910 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

4. Peso molecular e distribuição do peso molecular.

[0042] A medida foi conduzida utilizando PL210 GPC equipado com PL misturado a BX2 + pré resfriado a 135°C em uma taxa de 1.0 ml/min na presença do solvente 1,2,3-triclorobenzeno. Um padrão de poliestireno PL foi utilizado para calibrar o peso molecular.

5. Conteúdo (%) de α -olefina no copolímero.

[0043] Este foi medido utilizando um espectrômetro Bruker DRX500 FT-NMR a 125 MHz em uma mistura de solvente de 1,2,4-triclorobenzeno/C₆D₆ (7/3 peso/peso) a 120°C em modo ¹³C-NMR (ver Rinaldi, P.L., Macromoléculas, 2001, 34, 4757).

Preparação exemplo 1: Síntese do 2-fenil-4-fluorofenol

[0044] Foi adicionado 2-bromo-4-fluorofenol (4,16 g, 20.32 mmol, Aldrich) no balão, e o nitrogênio foi introduzido a isso. Acetato de paládio (0.22g, 1.02 mmol), Fosfato de potássio (21.00g, 91.19 mmol), Ácido fenilborônico (2.97g, 24.36 mmol) e trifenilfosfina (0.80 g, 3.06 mmol) foram adicionados no balão. DME (32 ml) e água destilada (8 ml) foram adicionados, seguido por agitação. A mistura foi aquecida a 50°C e então agitada por 6 horas. Após a reação ser completada, o produto da reação foi resfriado a temperatura ambiente, e a camada orgânica foi separada com cloreto de amônio dietiléter (10 ml x 3) e água destilada. Então, sulfato de magnésio foi adicionado à

camada orgânica recolhida/coletada, seguido por agitação durante 30 minutos. A mistura foi filtrada e tratada para remoção de material volátil, assim o material obtido foi resfriado a -78°C seguido por adição lenta de borontribrometo (30.48 ml, 1.0 M em cloreto de metileno Aldrich) gotas. Após completar a adição, a mistura foi mantida naquela temperatura por 1 hora, e então aquecida à temperatura ambiente e agitada por 12 horas. Então, a camada orgânica foi separada com cloreto de amônio dietiléter (10 ml x 3) e água destilada a partir do material obtido. Subsequentemente, o sulfato de magnésio foi adicionado à camada orgânica recolhida/coletada, seguida por agitação durante 30 minutos. Após filtração, remover os componentes voláteis, e o resíduo foi passado através de coluna de cromatografia de sílica gel, utilizando uma mistura de solvente de hexano e cloreto de metileno (1.5:1) como a fase móvel. A partir da mistura obtida, componentes voláteis foram removidos até rendimento 3.76g de 2-fenil-4-fluorofenol como sólido branco.

Rendimento: 98%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1.54 (s, 15H), 6.92–7.52 (m, 8H)

Preparação exemplo 2: Síntese do cloreto de titânio (IV) de (pentametilciclopentadienil) bis (2-fenil-4-fluorofenóxi).

[0045] Após 1,90 g (10,09 mmol) de 2-fenil-fluorofenol foi dissolvido com 80 ml de dietiléter, 4.8 ml de butil lítio (2,5 M solução de hexano) foi vagarosamente adicionada gota a gota a 0°C . Após reagir por 5 horas a temperatura ambiente, a solução de tricloro (penta metilciclopentadienil) titânio (IV) (1,64 g, 5,5 mmol) em 10 ml de dietiléter foi vagarosamente adicionada gota a gota a

- 78°C. Deste modo o material foi agitado por 12 horas a temperatura ambiente seguido por filtração, e então os componentes voláteis foram removidos por recristalização com mistura de solução de tolueno/hexano a - 35°C até rendimento 2,54 g de um sólido de cor laranja.

Rendimento: 85%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,46 (s, 15H), 6,65-7.57 (m, 8H)

Preparação exemplo 3: Síntese do fenol 2-(4-trifluorometilfenil)

[0046] 4- trifluorometilbromobenzeno (4,57 g, 20,32 mmol, Aldrich) foi adicionado ao balão, e então o nitrogênio foi introduzido. Acetato de paládio (0,22 g, 1,02 mmol), fosfato de potássio (21,00 g, 91,19 mmol), 2-ácido borônico 2-metóxi (3,71 g, 20,32 mmol, Aldrich) e trifenilfosfina (0,80 g, 3,06 mmol) foram adicionados no balão. DME (32 ml) e água destilada (8 ml) foram adicionados, seguidos por agitação. A mistura foi aquecida a 50°C e então agitada por 6 horas. Depois de completada a reação, o produto da reação foi resfriado a temperatura ambiente, e a camada orgânica foi separada com de cloreto de amônio dietiléter (10 ml x 3) e água destilada. Então, sulfato de magnésio foi adicionado à camada orgânica recolhida/coletada, seguido por agitação durante 30 minutos. A mistura foi filtrada e tratada para remoção de material volátil. Deste modo o material obtido foi introduzido ao balão seco seguido por ser dissolvido com cloreto de metileno. Após a temperatura da mistura ser abaixada para - 78°C seguido por adição lenta de borontribrometo (30,48 ml, 1,0 M em cloreto de metileno Aldrich) gotas. Após completar a adição, a mistura foi mantida naquela temperatura por 1 hora, e então aquecida à

temperatura ambiente e agitada por 12 horas. Então, a camada orgânica foi separada com cloreto de amônio dietiléter (10 ml x 3) e água destilada a partir do material obtido. Subsequentemente, o sulfato de magnésio foi adicionado à camada orgânica recolhida/coletada, seguida por agitação durante 30 minutos. Após filtração, remover os componentes voláteis, e o resíduo foi passado através de coluna de cromatografia de sílica gel utilizando uma mistura de solvente de hexano e cloreto de metileno (2:1) como a fase móvel. A partir da mistura obtida, componentes voláteis foram removidos até rendimento 4,55g fenol 2-(4-trifluorometilfenil) como sólido branco.

Rendimento: 90%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,54 (s,15H), 6,58-7,75 (m,8H)

Preparação exemplo 4: Síntese do cloreto de titânio (IV) de (pentametil ciclopentadienil) bis (2-(4-fluorometil) fenil) fenóxi)

[0047] Após 2,42 g (10,16 mmol) de 2-fenil-fluorofenol foi dissolvido com 80 ml de dietiléter, 4,8 ml de butil lítio (2,5 M de solução de hexano) foi vagarosamente adicionada gota a gota a 0°C. Após reação durante 5 horas a temperatura ambiente, a solução titânio (IV) tricloro (penta metilciclopentadienil) (1,64 g, 5,5. mmol) em 10 ml de dietiléter foi vagarosamente adicionada gota a gota a - 78°C. Deste modo o material obtido foi agitado por 12 horas seguido por filtração, e então os componentes voláteis foram removidos seguidos por recristalização com mistura de solução de tolueno/hexano a - 35°C até rendimento 2,88 g de um sólido de cor laranja.

Rendimento: 82%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,59 (s,15H), 6,95–7,85 (m,8H)

Preparação exemplo 5: Síntese de cloreto de titânio (IV) bis (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)

[0048] 2-metilfenol (1,72 g, 10,1 mmol, Aldrich, 99%) foi adicionado ao balão seco, no qual foi dissolvido em 40 ml de tolueno e então resfriado a 0°C com agitação. A solução, N-butil lítio (4,8 ml, 2,5 M de solução de hexano, Aldrich) foi vagarosamente adicionada gota a gota. Após completar a adição, a mistura foi mantida naquela temperatura por 1 hora, e então aquecido à temperatura ambiente e agitado por 12 horas. Após a temperatura da mistura foi diminuída a 0°C, uma solução de tricloreto de titânio pentametilciclopentadienil (1,64 g, 5,5 mmol) em 10 ml de tolueno foi vagarosamente adicionada gota a gota. Após completar a adição, a mistura foi mantida a temperatura ambiente, e então aquecida à temperatura ambiente e agitada por uma hora adicional. A temperatura do reator foi elevada a 90°C, seguida por reação durante 12 horas. A mistura obtida foi filtrada, tratada para remoção do material volátil, e recristalizada com uma mistura de solvente de tolueno e hexano a - 35°C, assim obtendo 2,3 g de um sólido de cor laranja. A estrutura cristalina do catalisador preparado acima está mostrada na Figura 1, e o voltamograma cíclico está mostrado na Figura 2.

Rendimento: 75%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,54 (s,15H), 6,74–7,16 (m,9H) ppm

Massa (modo APCI, m/z): 558.

Preparação exemplo 6: Síntese do fenol 4-metil-2-(2'-isoprofenil)

[0049] 2-bromo-4-metilanisol (4,08 g, 20,3 mmol) foi adicionado ao balão. Assim, o ácido 2-isopropilfenilborônico (5,0 g, 30,5 mmol), acetato de paládio (0,22 g, 1.0 mmol), trifenilfosfina (0,80 g, 3,1 mmol) e fosfato de potássio (21,0 g, 91,2 mmol) foram adicionados em atmosfera de nitrogênio, após o qual foi adicionado 32 ml de dimetoxietano e 8 ml de água destilada. A mistura foi aquecida a 50°C e então agitada por 6 horas. Após completar a reação, o produto de reação foi resfriada à temperatura ambiente, e a camada orgânica foi separada com cloreto de amônio dietiléter (10 ml x 3) e água destilada, e então seco com sulfato de magnésio. O material seco foi filtrado e tratado para remover o material volátil, assim obtendo 5,4 g de anisol 4-metil-2-(2'-isoprofenil) como um sólido cinza. O anisol obtido foi dissolvido em 40 ml de cloreto de metileno sem ser submetido a processo de purificação separado, e 30,5 ml de borontribrometo (1,0 M solução de cloreto de metileno) foi adicionado gota a gota a - 78°C à solução. Deste modo, a mistura foi vagarosamente aquecida à temperatura ambiente e permitida reagir por 12 horas. Após completar a reação, a camada orgânica foi separada com dietiléter (10 ml x 3) e água, a camada orgânica recolhida/coletada foi seca e tratada sob pressão reduzida para remoção dos componentes voláteis, e o resíduo foi purificado utilizando coluna cromatográfica de sílica gel em uma mistura de solvente de hexano e cloreto de metileno (1,5:1), até rendimento 4,32 g de fenol 4-metil-2,6-(2'-isoprofenil) como um sólido branco. Rendimento: 93%, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,10-1,21 (q, 6H), 2,33 (s, 3H), 2,91 (m, 1H), 4,63 (s, 1H) 6,87-7,51 (m, 7H) ppm.

Preparação exemplo 7: Síntese do cloreto de titânio (IV) bis(4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) pentametilciclopentadienil)

[0050] Fenol 4-metil-2-(2'-iso-propilfenil) (2g, 8,8 mmol) e hidreto de sódio (636 mg, 26,5 mmol) foram dissolvidos em 20 ml de tolueno e então deixada reagir sob refluxo durante 4 horas. Deste modo, a solução de reação foi resfriada a temperatura ambiente, após o qual uma solução de tricloreto de titânio (IV) (pentametilciclopentadienil) (1,15 g, 4,0 mmol) em 5 ml de tolueno foi vagarosamente adicionado gota a gota, e a mistura foi deixada para reagir sob refluxo. Após completar a reação, o produto da reação foi tratado para remover o material volátil, lavado com hexano purificado, recristalizado com hexano a - 35°C, filtrado, e seco sob pressão reduzida, até rendimento 1,65 g de um sólido de cor laranja.

Rendimento: 61%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 0,96-1,07 (m, 6H), 1,54 (s, 15H), 1,72 (s, 3H), 2,76 (m, 1H), 6,76-7,27 (m, 7H) ppm.

Massa (modo APCI, m/z): 670.

Exemplo 1

[0051] Em um reator de 500 ml de aço inoxidável que foi suficientemente seco e então carregado com nitrogênio, 300 ml de n-heptano foi adicionado e 0,5 ml de uma solução de 200 mM triisobutilalimínio (Aldrich) em n-heptano foi então adicionada. Então, após a temperatura do reator ser elevado a 140°C, 0,2 ml do cloreto de titânio (IV) bis (pentametilciclopentadienil) (2-feno-4-fluorofenóxi) (5 mM de solução de tolueno) sintetizado na Preparação exemplo 2 e 0,3 ml de solução de tolueno de borato 5 mM trifenil-metilínio tetracis (pentafluorofenil) (99%, Boulder

Scientific) foram sequencialmente adicionados no reator. Então, o reator foi carregado com etileno até a pressão dentro do reator atingir 30 kg/cm². Dez minutos após o início da reação, 10 ml de etanol contendo 10% volume de solução de ácido hidrocloreídrico aquoso foi adicionado até terminar a polimerização. Deste modo, o produto da polimerização foi agitado em 1500 ml de etanol durante 4 horas, e o produto da reação foi filtrado e separado.

[0052] O produto da reação recolhido/coletado foi seco em forno a vácuo a 60°C por 8 horas, até rendimento 10,5 g de um polímero. O polímero apresentou um ponto de fusão de 138.0°C, índice de fusão de menos que 0,017 g/10 min, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, mostrou um peso molecular de peso médio (Mw) de 256,300 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,25.

Exemplo 2

[0053] Em um reator de 500 ml de aço inoxidável que foi suficientemente seco e então carregado com nitrogênio, 300 ml de n-heptano foi adicionado e 0,5 ml de uma solução de 200 mM triisobutilalimínio (Aldrich) em n-heptano foi então adicionada. Então, após a temperatura do reator ser elevado a 140°C, 0,2 ml do cloreto de titânio (IV) bis (pentametilciclopentadienil) ((2-(4-trifluorometil) fenil) fenóxi) (5 mM de solução de tolueno) sintetizado na Preparação exemplo 4 e 0,3 ml de solução de tolueno de borato 5 mM trifenil-metilínio tetracis (pentafluorofenil) (99%, Boulder Scientific) foram sequencialmente adicionados no reator. Então, o reator foi carregado com etileno até a pressão dentro do reator atingir 30 kg/cm². Dez minutos após o início da reação, 10 ml de etanol contendo 10% volume de

solução de ácido hidrocloreídrico aquoso foi adicionado até terminar a polimerização. Deste modo, o produto da polimerização foi agitado em 1500 ml de etanol durante 4 horas, e o produto da reação foi filtrado e separado. O produto da reação coletado foi seco em forno a vácuo a 60°C por 8 horas, até rendimento 10,6g de um polímero. O polímero apresentou um ponto de fusão de 137,0°C, índice de fusão de menos que 0,023 g/10 min, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, mostrou um peso molecular de peso médio (Mw) de 213,400 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,33.

Exemplo 3

[0054] Em um reator de 500 ml de aço inoxidável que foi suficientemente seco e então carregado com nitrogênio, 300 ml de ciclohexano foi adicionado e 0,5 ml de uma solução de 200 mM triisobutilalimínio (Aldrich) em ciclohexano foi então adicionado. Então, após a temperatura do reator ser elevado a 140°C, 0,2 ml do cloreto de titânio (IV) bis (2-fenilfenóxi)(pentametilciclopentadienil) (5 mM de solução de tolueno) sintetizado na Preparação exemplo 5 e 0,3 ml de solução de tolueno de borato 5 mM trifenil-metianilínio tetracis (pentafluorofenil) (99%, Boulder Scientific) foram sequencialmente adicionados no reator. Então, o reator foi carregado com etileno até a pressão dentro do reator atingir 30 kg/cm². Então, o etileno foi continuamente alimentado dentro do reator até ser polimerizado. Um minuto após o início da reação, a temperatura dentro do reator alcançou um pico de temperatura de 164°C, e após 10 minutos, 10 ml de etanol contendo 10% volume de solução de ácido hidrocloreídrico aquoso foi adicionado até terminar a

polimerização. Deste modo, o produto da polimerização foi agitado em 1500 ml de etanol durante 4 horas, e o produto da reação foi filtrado e separado. O produto da reação recolhido/coletado foi seco em forno a vácuo a 60°C, até rendimento 11,4 g de um polímero. O polímero apresentou um índice de fusão de menos que 0,001 g/10 min, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, mostrou um peso molecular de peso médio (Mw) de 303,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 3,37.

Exemplo 4

[0055] A polimerização do etileno foi conduzida a 140° C da mesma maneira que o Exemplo 3, exceto que 1,0 ml de uma solução de tolueno de 100 mM modificou metilaluminoxano (Akzo Nobel, modificou MAO-7, 7% wt, solução de alumínio Isopar) foi utilizada no lugar de triisobutilalimínio. Como resultado, um pico de temperatura da solução da reação foi 176°C, e 14,9 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de 0,10 g/10 min, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 186,000 g/mol e uma distribuição molecular (Mw/Mn) de 2,4.

Exemplo 5

[0056] A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Exemplo 3, exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi 80°C. Como resultado, o pico da temperatura da solução da reação alcançou 133°C, e 25,4 g de um polímero foi obtido. O índice de fusão do polímero não era mensurável, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso

médio (Mw) de 343,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 3,9.

Exemplo 6

[0057] A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que no Exemplo 4, exceto que o cloreto de titânio (IV) bis (4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametilciclopentadienil) sintetizado na Preparação exemplo 7, foi utilizado como o componente catalítico. Como resultado, um pico de temperatura de 176°C foi alcançado e 13,6 g de um polímero foi obtido. O índice de fusão do polímero não é mensurável, e quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 299,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 3,6.

Exemplo 7

[0058] A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Exemplo 6, exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi de 80°C. Como resultado, um pico de temperatura de 129°C foi alcançado e 26,2 g de um polímero foi obtido. O índice de fusão do polímero não é mensurável, e quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou peso molecular de peso médio (Mw) de 587,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 4,7.

Exemplo 8

[0059] A copolimerização do etileno com 1-octeno foi realizada utilizando uma aparelhagem de polimerização contínua em alta temperatura. Todos os materiais iniciais da reação, incluindo um catalisador, um solvente de reação e monômeros, foram continuamente alimentados no reator por

meio de uma bomba de medição, e a remoção de monômeros não reagentes a partir do produto de reação polimerizada e a recuperação do polímero foram também continuamente realizados. Como o solvente de polimerização, o ciclohexano foi utilizado, e os materiais iniciais foram alimentados no reator sob as seguintes condições de taxa de fluxo: uma taxa de fluxo de solução total de 5,0 kg/hr, uma taxa de fluxo de etileno de 04. kg/hr, e uma taxa de fluxo de 1-octeno de 0,08 kg/hr. Também, o reator foi mantido a uma pressão de 110 kg/cm² e uma temperatura de 150°C. Como o catalisador, cloreto de titânio (IV) bis (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) (solução de tolueno 0,7 mM), sintetizado na Preparação exemplo 5, foi alimentado em uma taxa de fluxo de 30 mmol Ti/hr, e como o co-catalisador, uma solução de tolueno de borato 3,2 mM trifenil-metilanilínio tetrakis (pentafluorofenil) (99%, Boulder Scientific) foi alimentada em uma taxa de fluxo de 60 mmol/hr. Como um agente para remoção de impurezas no reator e para alquilação o catalisador, uma solução de tolueno de 31,5 mM modificou metilaluminoxano-7 (Akzo Nobel, modificou MAO-7, 7% wt, solução de alumínio Isopar) foi alimentada no reator em uma taxa de fluxo de 0,45 mmol/hr após entrar em contato com o catalisador. Para o efluente do produto da reação, ácido pelargônico foi adicionado em uma taxa de fluxo de 5,2 mmol/hr para inativar o catalisador, e monômeros não reagentes e o solvente, foram removidos, rendendo um polímero. A conversão para o polímero de etileno foi 95% como medido por cromatografia gasosa, e a atividade do catalisador foi 12,7 kg-PE/mmol-Ti. Os resultados da análise para o polímero mostraram que o polímero apresentou um

índice de fusão de 2,5 g/10 min, um ponto de fusão de 108°C, e uma densidade de 0,909. Como mostrado nas Figuras 3 e 4, o polímero apresentou um conteúdo de 1-octeno de 12,9 wt%, e quando analisado utilizando cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 94,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,3.

Exemplo 9

[0060] A copolimerização do etileno com 1-octeno foi realizada em um reator contínuo a 150°C da mesma maneira que o Exemplo 8, exceto que o cloreto de titânio (IV) bis(4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametilciclopentadienil) sintetizado na Preparação exemplo 7 foi utilizado como um componente catalisador. A conversão para o polímero de etileno foi 92% como medido utilizando cromatografia gasosa, e a atividade do catalisador foi 12,2 Kg-PE/mmol-Ti. As análises do resultado para o polímero mostraram que o polímero apresentou um índice de fusão de 1,5 g/10 min, um ponto de fusão de 108°C, uma densidade de 0,910, e um conteúdo de 1-octeno de 12,2 %wt. Quando analisado utilizando cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 110,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 3,2

[0061] Comparativo da Preparação exemplo 1: Síntese do dicloreto de titânio (IV) (2-metilfenóxi) (pentametilciclopentadienil)

[0062] 0.86 g (5,1 mmol) de 2-metilfenol (Aldrich, 99%) foi dissolvido em 40 ml de tolueno, e 2,4 ml de butillítio (2,5 M de solução de hexano) foi vagarosamente adicionado gota a gota. A mistura da solução foi reagida à

temperatura ambiente por 12 horas, e uma solução de tricloreto de titânio (IV) (pentametilciclopentadienil) (1,64 g, 5,5 mmol) em 10 ml de tolueno foi vagarosamente adicionado gota a gota a solução da reação a 0°C. A solução da reação foi agitada a temperatura ambiente por 12 horas, filtrada, tratada para remoção do material volátil, e recristalizada com uma solução misturada de tolueno e hexano a - 35°C, assim obtendo 1,64 g de um sólido vermelho. O voltamograma cíclico do catalisador assim preparado é mostrado na Figura 2.

Rendimento: 85%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,68 (s, 15H), 6,82-7,26 (m, 9H) ppm.

[0063] Comparativo da Preparação exemplo 2: Síntese do titânio (IV) tris (2-fenilfenóxi)-(pentametilciclopentadienil)

[0064] 2,58 g (15.2 mmol) de 2-fenilfenol (Aldrich, 99%) foi dissolvido em 40 ml de tolueno, e 7,2 ml de butillítio (2,5 M de solução de hexano) foi vagarosamente adicionada gota a gota. A solução foi reagida à temperatura ambiente por 12 horas, após a qual a solução de tricloreto de titânio (IV) (pentametilciclopentadienil) (1,64 g, 5,5 mmol) em 10 ml de tolueno foi vagarosamente adicionado gota a gota a 0°C. Após a mistura ser agitada sob refluxo de tolueno por 12 horas, o material agitado foi abaixado à temperatura ambiente, filtrado, tratado para remoção do material volátil, e recristalizada com um a solução de mistura de tolueno e hexano a - 35°C, assim obtendo 3,5 g de um sólido amarelo. O voltamograma cíclico do catalisador assim preparado é mostrado na Figura 2.

Rendimento: 94%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 1,43 (s, 15H), 6,82-7.26 (m, 9H) ppm.

[0065] Comparativo da Preparação do exemplo 3: dicloreto de titânio (IV) (4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametilciclopentadienil)

[0066] 4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenol (1 g, 4.4 mmol) sintetizado na Preparação exemplo 6 e hidreto de sódio (3, 18 mg, 13,25 mmol) foram dissolvidos em 10 ml de tolueno e então reagido sob refluxo por 4 horas. Após o resfriamento a temperatura ambiente a solução da reação, a solução de titânio (IV) (tricloro) (pentametilciclopentadienil) (1,15 g, 4,0 mmol) em 5 ml de tolueno foi vagarosamente adicionado gota a gota a solução da reação, e a mistura foi reagida sob refluxo por 24 horas. Após completar a reação, o produto da reação foi tratado para remoção do material volátil, lavado com pentano purificado, e recristalizado com pentano a -35°C. O material recristalizado foi filtrado e seco sob pressão reduzida, até rendimento 1,53 g de um sólido vermelho.

Rendimento: 94%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 0,96-1.07 (m, 6H), 1,76 (s, 15H), 1,89 (s, 3H), 2,99 (m, 1H), 6,85-7.37 (m, 7H) ppm.

[0067] Comparativo da Preparação exemplo 4: Síntese do titânio (IV) tris (4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametil ciclopentadienil)

[0068] 4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenol (3 g, 13,2 mmol) sintetizado e hidreto de sódio (954 mg, 39,75 mmol) foram dissolvidos em 20 ml de tolueno e então reagido sob refluxo por 4 horas. Após resfriamento da solução da reação a temperatura ambiente, a solução de titânio (IV) (tricloro) (pentametilciclopentadienil) (1,15 g, 4,0 mmol)

em 5 ml de tolueno foi vagarosamente adicionada gota a gota à solução da reação, e a mistura foi reagido sob refluxo por 24 horas. Após completar a reação, o produto da reação foi tratado para remoção do material volátil, lavado com pentano purificado, e recristalizado com pentano a - 35°. O material recristalizado foi filtrado e seco sob pressão reduzida, ate rendimento 1,92 g de um sólido vermelho.

Rendimento: 57%, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ = 0,96-1,07 (m, 6H), 1,44 (s, 15H), 1,52 (s, 3H), 2,62 (m, 1H), 6,76-7,27 (m, 7H) ppm.

Comparativo exemplo 1

[0069] A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o exemplo 3, exceto que dicloreto de titânio (IV) (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) (5 mM de solução de tolueno), sintetizado no Comparativo da Preparação exemplo 1, foi utilizado. Como resultado, o pico da temperatura de 157°C foi alcançado, e 9,2 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um ponto de fusão de 130,3°C e um índice de fusão de menos que 0,001 g/10 min, e, quando analisado utilizando cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 246,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de (Mw/Mn) de 3,6.

Comparativo do exemplo 2

[0070] A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 1, exceto que 1,0 ml de uma solução de tolueno de 100 mM modificou aluminoxano-7 (Akzo Nobel, modificou MAO-7, 7%wt solução de alumínio Isopar) foi adicionada no lugar de triisobutil alumínio. Como resultado, um pico de temperatura de 163°C foi alcançado, e 7,4 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de 0,001 g/10 min, e

quando analisado por cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 197,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,2.

Comparativo do exemplo 3

[0071] A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 1, exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi 80°C. Como resultado, um pico de temperatura de 119°C foi alcançado e 11,3 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de 0,001 g/10 min, e quando analisado por cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 264,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 4,5.

Comparativo do exemplo 4

[0072] A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 1, exceto que 0,2 ml de titânio (IV) tris (2-fenilfenóxi) (pentametilciclopentadienil) (5 mM de solução de tolueno) sintetizada no Comparativo da Preparação do exemplo 2 foi utilizado um componente catalisador. Como resultado, um pico de temperatura de 156°C foi alcançado, e 8,5 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um ponto de fusão de 131,0°C, e o índice de fusão de não mensurável. Quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 228,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,9.

Comparativo do exemplo 5

[0073] A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 4, exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi 80°C. Como

resultado, um pico de temperatura de 127°C foi alcançado e 14,3 g de um polímero foi obtido. O índice de fusão do polímero não foi mensurável, e quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 297,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 5,6.

Comparativo do exemplo 6

[0074] A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 2, exceto que 0,2 ml de dicloreto de titânio (IV) 4-metil-2-(2'-isopropilfenil)fenóxi (pentametilciclopentadienil) sintetizado no Comparativo da Preparação do exemplo 3 foi utilizado um catalisador. Como resultado, um pico de temperatura de 150°C foi alcançado, e 6,0 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de menos de 0,05 g/10 min, e, quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 214,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,5.

Comparativo do exemplo 7

[0075] A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 6, exceto que a temperatura de iniciação da polimerização foi 80°C. Como resultado, um pico de temperatura de 108°C foi alcançado e 14,3 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de menos de 0,001 g/10 min, e, quando analisado por cromatografia em gel, o polímero apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 673,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,8.

Comparativo do exemplo 8

[0076] A polimerização do etileno foi realizada a 140°C da mesma maneira que o exemplo 2, exceto que 0,2 ml do titânio (IV) (tris(4-metil-2-(2'-isopropilfenil) fenóxi) (pentametilciclopentadienil) (5 mM de solução de tolueno), sintetizado no Comparativo da Preparação exemplo 4, foi utilizado como o catalisador. Como resultado, o pico da temperatura de 156°C foi alcançado, e 5,8 g de um polímero foi obtido. O polímero apresentou um índice de fusão de menos de 0,03 g/10 min, e, quando analisado utilizando cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 205,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de (Mw/Mn) de 2,7.

Comparativo do exemplo 9

[0077] A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 1, exceto que 0,2ml do titânio (IV) (trimetil)(pentametilciclopentadienil) (97%, Strem, 5 mM de solução de tolueno), foi utilizado como um catalisador, assim obtendo 1,1 g de um polímero. O polímero apresentou um índice de fusão de menos de 0,16 g/10 min, e, quando analisado utilizando cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 150,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de (Mw/Mn) de 5,5.

Comparativo do exemplo 10

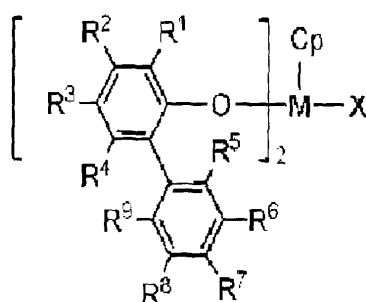
[0078] A polimerização do etileno foi realizada da mesma maneira que o Comparativo do exemplo 1, exceto que 0,2 ml do dicloreto de zircônio rac-dimetilsililbis (2-metilindenil) (5 mM de solução de tolueno; Boulder Scientific), foi utilizado como o catalisador. O produto da polimerização foi seco, até rendimento 15,0 g de um polímero.

O polímero apresentou um ponto de fusão de 123,2°C e um índice de fusão de 110g/10min, e quando analisado por cromatografia em gel, ele apresentou um peso molecular de peso médio (Mw) de 28,000 g/mol e uma distribuição de peso molecular de (Mw/Mn) de 12,0.

REIVINDICAÇÕES

1. "CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BIS-ARILARILÓXI", mostrado na Fórmula 1, compreendendo um derivado de ciclopentadieno ao redor do metal de transição e dois ligantes arilóxidos substituídos por derivados de arila na posição orto, os ligantes não sendo ligados entre si:

Fórmula 1:



caracterizado por M ser um metal de transição do grupo IV na tabela periódica, Cp ser ciclopentadienila ou um derivado respectivo que pode formar uma ligação η^5 com o metal central, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ nos ligantes arilfenóxidos serem cada um, independentemente, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo alquila C₁-C₂₀ linear ou não linear substituído por, um átomo de halogênio, um grupo silila, contendo um grupo alquila C₁-C₂₀ linear ou não linear substituído por um átomo de halogênio, um grupo arila C₆-C₃₀ substituído por um átomo de halogênio, um grupo arilalquila C₇-C₃₀ substituído por um átomo de halogênio, um grupo alcóxi, tendo um grupo alquila C₁-C₂₀ linear ou não linear substituído por um átomo de halogênio, um grupo silóxi substituído por alquila C₃-C₂₀ ou arila C₆-C₂₀, e esses substituintes podendo também se ligarem para formar um anel, e X ser selecionado do grupo consistindo em um átomo de halogênio, um grupo alquila C₁-C₂₀ que não o derivado Cp, um

grupo arilalquila C₇-C₃₀, um grupo alcóxi, tendo um grupo alquila C₁-C₂₀, um grupo silóxi substituído por alquila C₃-C₂₀ e um grupo amido, tendo um grupo hidrocarboneto C₁-C₂₀.

2. "CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BIS-ARILARILÓXI", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por M ser titânio.

3. "CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BIS-ARILARILÓXI", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por Cp ser um ânion de ciclopentadienila ou um derivado respectivo que pode formar uma ligação η^5 com o metal central e ser selecionado entre ciclopentadienila e pentametilciclopentadienila.

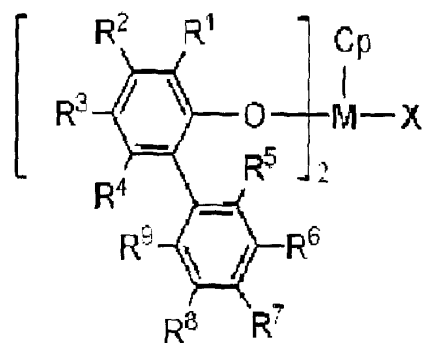
4. "CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BIS-ARILARILÓXI", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹ nos ligantes arilarilóxidos serem cada um, individualmente, selecionados dentre um átomo de hidrogênio, um grupo metila e um grupo isopropila, ou dois ou mais dos referidos substituintes tomados em conjunto serem selecionados.

5. "CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BIS-ARILARILÓXI", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido X ser selecionado dentre um átomo de cloro, um grupo metila, um grupo metóxi, um grupo isopropóxi e um grupo dimetilamino.

6. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILÓXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM α -OLEFINAS", compreendendo: um catalisador de metal de transição bis-arilarilóxi da Fórmula 1, contendo um derivado de ciclopentadieno ao redor de um metal de transição e dois ligantes arilóxidos substituídos por

derivados de arila nas posições orto, os ligantes não sendo ligados entre si; e um cocatalisador aluminoxano ou um cocatalisador do composto de boro:

Fórmula 1:



caracterizado por M ser um metal de transição do grupo IV na tabela periódica, Cp ser ciclopentadienila ou um derivado respectivo que pode formar uma ligação η^5 com o metal central, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 e R^9 nos ligantes arilfenóxidos serem cada um, independentemente, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ linear ou não linear substituído por um átomo de halogênio, um grupo silila, contendo um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ linear ou não linear substituído por um átomo de halogênio, um grupo arila $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ substituído por um átomo de halogênio, um grupo arilalquila $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ substituído por um átomo de halogênio, um grupo alcóxi, tendo um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ linear ou não linear substituído por um átomo de halogênio, um grupo silóxi substituído por alquila $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ou arila $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, um grupo amido ou fosfido, tendo um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, ou um grupo mercapto ou nitro substituído por alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, e esses substituintes podendo também se ligarem para formar um anel, e X ser selecionado do grupo consistindo em um

átomo de halogênio, um grupo alquila C_1-C_{20} que não o derivado Cp, um grupo arilalquila C_7-C_{30} , um grupo alcóxi, tendo um grupo alquila C_1-C_{20} , um grupo silóxi substituído por alquila C_3-C_{20} e um grupo amido, tendo um grupo hidrocarboneto C_1-C_{20} .

7. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILÓXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM α -OLEFINAS", de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o cocatalisador aluminoxano ser metilaluminoxano e ser utilizado em uma proporção molar de metal central:alumínio de 1:50 a 1:5.000.

8. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILÓXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM α -OLEFINAS", de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o cocatalisador do composto de boro ser selecionado entre tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio e tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilanilínio.

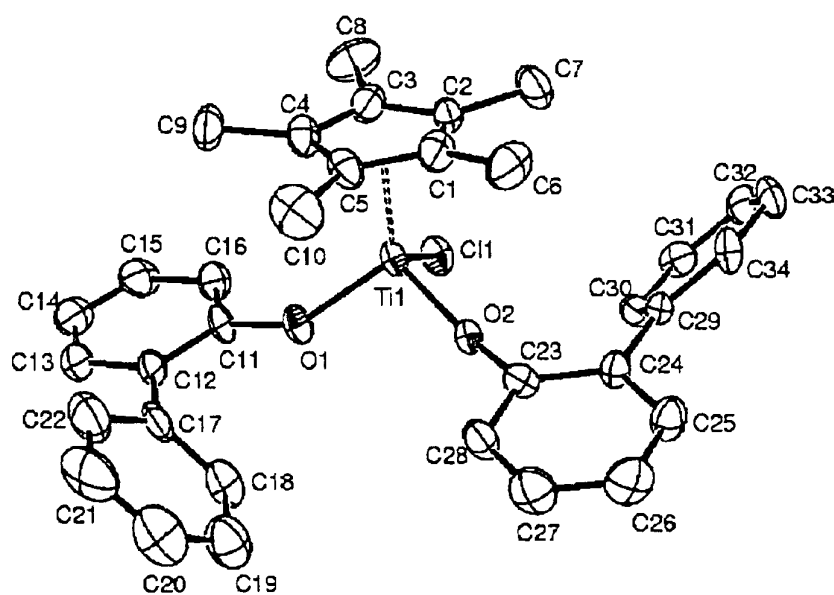
9. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILÓXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM α -OLEFINAS", de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o cocatalisador do composto de boro ser utilizado em uma mistura com aluminoxano ou organo-alquil-alumínio tal que a proporção molar de metal central:átomo de boro:átomo de alumínio seja de 1: 0,5-5: 25-500.

10. "SISTEMA CATALÍTICO DE BIS-ARILARILÓXI PARA A PRODUÇÃO DE HOMOPOLÍMEROS DE ETILENO OU COPOLÍMEROS DE ETILENO COM α -OLEFINAS", de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o aluminoxano ser metilaluminoxano e o organo-alquil-alumínio ser selecionado entre trietilalumínio

e triisobutilalumínio.

11. "MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ETILENO COM α -OLEFINA UTILIZANDO O SISTEMA CATALÍTICO BIS-ARILARILÓXI", tal como descrito no sistema catalítico da reivindicação 6, caracterizado por o comonômero α -olefina para polimerização com etileno ser um selecionado do grupo consistindo em 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno e o conteúdo de etileno no copolímero etileno/ α -olefina é maior que 60% em peso.

12. "MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO DE ETILENO OU UM COPOLÍMERO DE ETILENO COM α -OLEFINA UTILIZANDO O CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO BIS-ARILARILÓXI", tal como descrito no catalisador de metal de transição bis-arilarilóxi da reivindicação 1, caracterizado por a pressão do monômero de etileno no reator ser de 10-150 atm e a polimerização do monômero de etileno é conduzida a 80-250°C.



monoclínico, $P2_1/c$, $R1 - 0,0498$

FIG.1

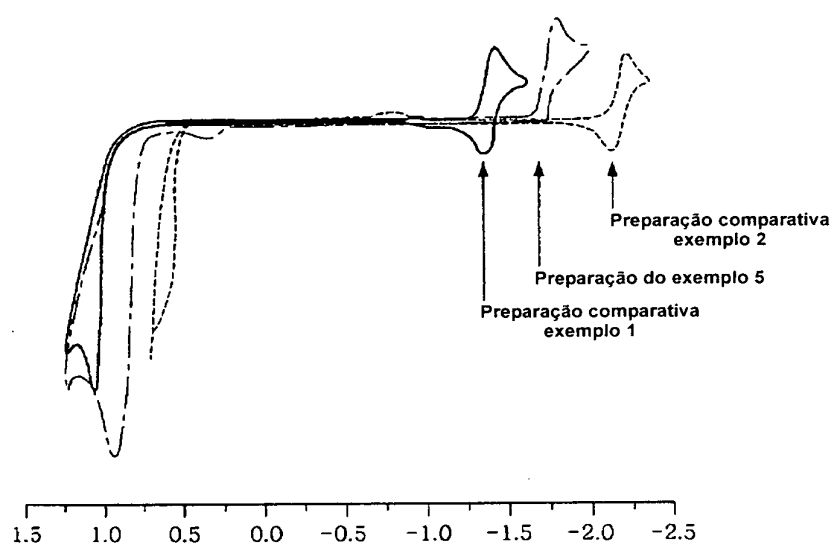


FIG.2

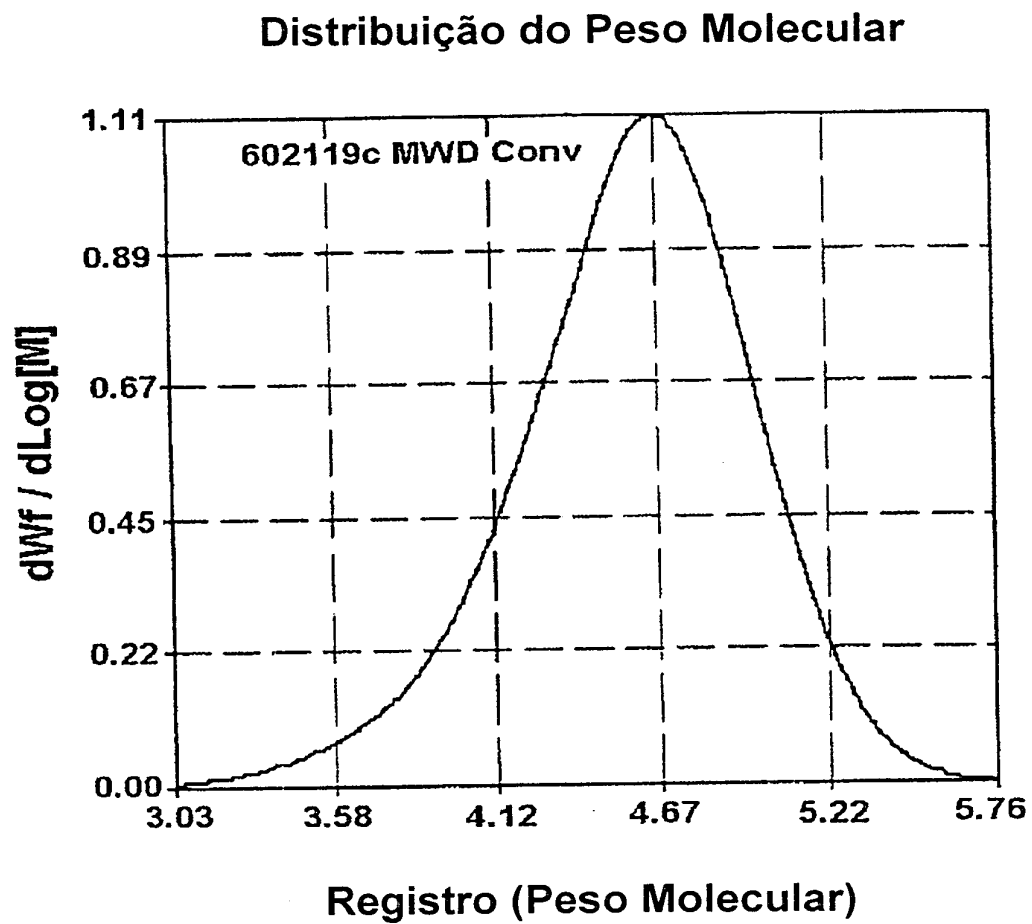


FIG.3

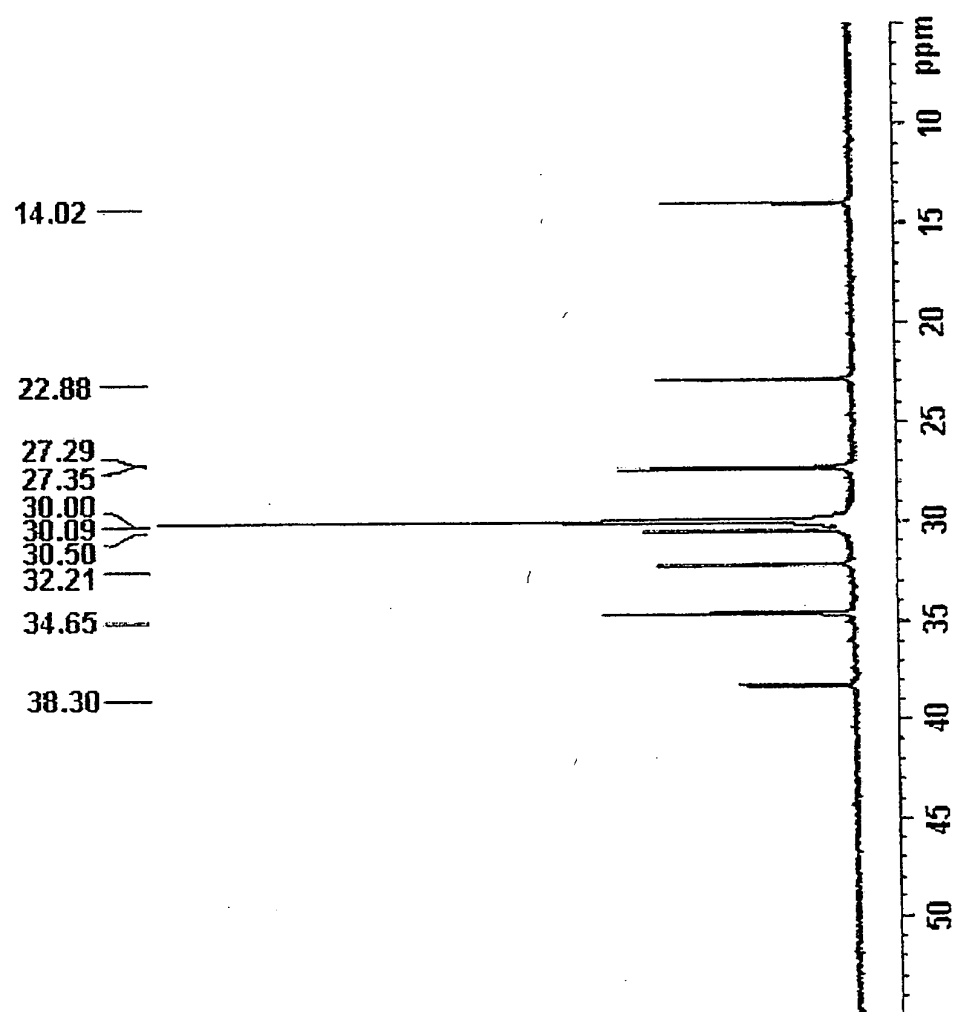


FIG.4