

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

(21) **PI0710329-8 A2**

(22) Data de Depósito: 29/03/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 4/645 2006.01
C07D 233/54 2006.01

(54) Título: **COMPLEXO METÁLICO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE HÁFNIO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO, PROCESSO PARA A BROMAÇÃO SELETIVA, PROCESSO PARA PREPARAR UM ÉSTER BORATO DE BENZOFURAN-3-ILA 2-SUBSTITUÍDO ESTÁVEL E PROCESSO PARA PREPARAR UM 2-FORMILIMIDAZOL**

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2006 US 60/798,108

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc.

(72) Inventor(es): Carl N. Iverson, Harold W. Boone, Kevin A. Frazier, Paul C. Vosejka

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007007882 de 29/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/130242 de 15/11/2007

(57) Resumo: COMPLEXO METÁLICO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE HAFNIO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO, PROCESSO PARA A BROMAÇÃO SELETIVA, PROCESSO PARA PREPARAR UM ÉSTER BORATO DE BENZOFURAN-3-ILA 2-SUBSTITUÍDO ESTÁVEL E PROCESSO PARA PREPARAR UM 2-FORMILIMIDAZOL. São descritos complexos de háfnio de ligantes orgânicos heterocíclicos com solubilidade melhorada em solventes de hidrocarboneto alifático e seu uso como componentes de catalisadores para polimerização de olefinas, bem como a sínteses novas de partes componentes dos mesmos.

"COMPLEXO METÁLICO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE HÁFNIO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO, PROCESSO PARA A BROMAÇÃO SELETIVA, PROCESSO PARA PREPARAR UM ÉSTER BORATO DE BENZOFURAN-3-ILA 2-SUBSTITUÍDO ESTÁVEL
5 E PROCESSO PARA PREPARAR UM 2-FORMILIMIDAZOL".

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a certos complexos de háfnio, a composições catalisadores compreendendo os mesmos, e a processos de polimerização por adição,
10 especialmente a processos de polimerização de olefina, utilizando tais complexos de háfnio como componente de uma composição catalisadora para polimerização por coordenação.

Avanços em polimerização e catalisadores resultaram na
15 capacidade de se produzir muitos polímeros novos com propriedades físicas e químicas melhoradas numa ampla variedade de produtos e aplicações superiores. Com o desenvolvimento de novos catalisadores, a escolha do tipo de polimerização (em solução, pasta, a alta pressão ou
20 fase gasosa) para produzir um polímero específico expandiu-se bastante. Da mesma forma, os avanços na tecnologia de polimerização vem provendo processos mais eficientes, altamente produtivos e economicamente melhorados. Recentemente, foram publicados diversos novos
25 relatórios envolvendo complexos metálicos baseados em ligantes doadores de heteroarila com núcleo metálico polivalente. Entre estes estão o USP 6.103.657, USP 6.320.005, USP 6.653.417, USP 6.637.660, USP 6.906.160, USP 6.919.407, USP 6.927.256, USP 6.953.764, US-A-
30 2002/0142912, US-A-2004/0220050, US-A-2004/0005984, EP-A-874.005, EP-A-791.609, WO 2000/020377, WO2001/30860, WO2001/46201, WO2002/24331 e WO 2002/038628.

Não obstante os avanços tecnológicos na indústria poliolefínica proporcionados por essa nova classe de
35 catalisadores, existem problemas comuns, bem como novos desafios associados com a operabilidade do processo. Por exemplo, os complexos metálicos conhecidos do Grupo 4

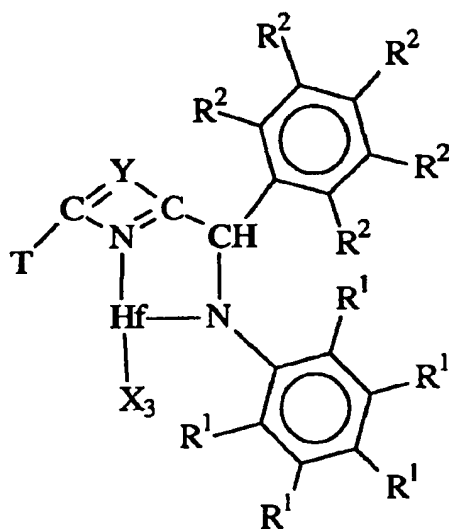
baseados em ligantes doadores são, com freqüência, de solubilidade limitada em solventes de hidrocarboneto alifático que, numa polimerização em solução, podem resultar na necessidade de se manusear grandes volumes de
5 solução catalisador e de se empregar solventes aromáticos, tal como o tolueno.

Além disso, é desejado o uso de temperaturas de polimerização mais altas para melhorar a eficiência do processo. Desvantajosamente, porém, temperaturas de
10 reação mais elevadas podem reduzir a atividade bem como gerar polímeros com peso molecular, taticidade ou cristalinidade reduzidos, especialmente quando são produzidos polímeros altamente isotáticos.

Assim, seria vantajoso prover um processo de
15 polimerização em solução para a polimerização de monômeros olefínicos empregando complexos metálicos específicos baseados em ligantes doadores que sejam capazes de operação a temperaturas e eficiências elevadas e com solubilidade melhorada em solventes de
20 hidrocarboneto alifático. Além disso, seria vantajoso prover um processo de polimerização em solução para preparar polímeros táticos, especialmente homopolímeros e copolímeros isotáticos compreendendo propileno e/ou uma olefina C₄₋₂₀ e opcionalmente etileno, que sejam capazes
25 de operação a altas temperaturas e adaptados para produzir polímeros com peso molecular, taticidade e/ou cristalinidade relativamente altos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

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



(I)

onde X independentemente de cada ocorrência é um grupo hidrocarbila, trihidrocarbilsilila ou trihidrocarbilsililhidrocarbila C_{4-20} ;

- 5 Y é um grupo hidrocarbilenos C_{2-3} de ponte ou derivado substituído do mesmo tendo um total de 2 a 50 átomos, não contando o hidrogênio, que juntamente com $-C-N=C-$ forma um grupo alifático ou aromático cíclico ou policíclico de 5 ou 6 membros;
- 10 T é um grupo cicloalifático ou aromático contendo um ou mais anéis;
- R^1 independentemente de cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, ou um ligante univalente, poliatômico aniônico, ou dois ou mais grupos R^1 são unidos para
- 15 assim formar um sistema de anel fundido polivalente;
- R^2 independentemente de cada ocorrência é hidrogênio, halogênio ou um ligante univalente, poliatômico aniônico, ou dois ou mais grupos R^2 são unidos para assim formarem um sistema de anel fundido polivalente,
- 20 contanto que o complexo metálico tenha uma solubilidade em metilciclohexano a $20^\circ C$ ($1^\circ C$ para mais ou para menos) de pelo menos 5 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 7 por cento, ainda mais preferivelmente de pelo menos 10 por cento, e o mais preferivelmente de pelo
- 25 menos 12 por cento. Os complexos mais preferidos neste aspecto são aqueles onde X, em cada ocorrência, é n-

alquila C₄₋₂₀.

Adicionalmente, de acordo com a presente invenção, é provida uma composição catalisadora compreendendo um ou mais dos complexos de háfnio anteriormente citados da fórmula (I) e um cocatalisador ativador capaz de converter dito complexo metálico num catalisador ativo para polimerização por adição. Componentes adicionais de tal composição catalisadora podem incluir um portador ou suporte, um solvente ou diluente líquido, um componente terciário, tal como um varredor ou ativador secundário e/ou um ou mais aditivos ou adjuvantes, tais como auxiliares de processamento, seqüestramentos, agentes de transferência de cadeia e/ou agentes de translocação de cadeia.

Além disso, a presente invenção provê um processo de polimerização por adição, especialmente um processo de polimerização de olefina, onde um ou mais monômeros polimerizáveis por adição são polimerizados na presença da composição catalisadora anteriormente citada, incluindo as concretizações preferidas e mais preferidas dos mesmos, para formar um polímero de alto peso molecular. Processos de polimerização preferidos são as polimerizações em solução, o mais preferivelmente processos em solução, onde etileno, propileno, misturas de etileno e propileno, ou misturas de etileno e/ou propileno com uma ou mais olefinas ou diolefinas C₄₋₂₀ são polimerizadas ou copolimerizadas. Desejavelmente, os processos são capazes de operação a altas temperaturas de polimerização para o preparo de polímero com propriedades físicas desejáveis.

De forma altamente desejável, a presente invenção provê um processo onde um ou mais monômeros polimerizáveis por adição são polimerizados a uma temperatura de polimerização relativamente alta na presença da composição catalisadora anteriormente citada para formar um polímero tático de alto peso molecular, especialmente um polímero que seja isotático ou altamente isotático,

com eficiência operacional melhorada e o uso de solventes não aromáticos. Adicionalmente, os inventores descobriram técnicas melhoradas para sintetizar formilimidazóis de alta pureza, uma nova classe de ésteres borato de alquilbenzofuranos, e bromoalquilbenzofuranos de alta pureza.

Os complexos metálicos e catalisadores da invenção podem ser usados isoladamente ou combinados com outros complexos metálicos ou composições catalisadoras e o processo de polimerização pode ser usado em série ou paralelamente com um ou mais outros processos de polimerização. As composições catalisadoras para polimerização adicionais para uso em combinação com os complexos metálicos da presente invenção incluem catalisadores para polimerização de metal de transição do tipo Ziegler-Natta, bem como os compostos de metal de transição π -ligados tais como os catalisadores do tipo metaloceno, complexos metálicos de geometria forçada ou outros complexos de metal de transição, inclusive outros complexos ligantes doadores.

Os complexos metálicos da invenção são preferidos para uso como componentes de catalisadores para polimerização de olefina, por serem capazes de produzir polímeros a temperaturas de reator mais elevadas enquanto ao mesmo tempo utilizam solventes de hidrocarboneto alifático ou cicloalifático, para transferi-los para o reator. Uma vantagem adicional da presente invenção é a capacidade de se preparar os complexos metálicos com pureza extremamente alta e conseqüente alta atividade devido à remoção quase completa de sais metálicos, especialmente subprodutos da síntese de sal de magnésio, através de trituração ou lavagem com hidrocarbonetos alifáticos. Outra vantagem é a capacidade de se preparar homopolímeros de propileno ou interpolímeros de propileno/etileno contendo 65 por cento ou mais de porções de propileno polimerizadas enquanto ao mesmo tempo retém isotaticidade relativamente alta. Os

polímeros e copolímeros da invenção possuem tenacidade melhorada, tornando-os bastante apropriados para uso em aplicações de moldagem por injeção bem como para uso na preparação de fibras, especialmente por meio de processos de fiação por soprado de fundido ou extrusão. Além disso, os polímeros são vantajosamente empregados em formulações adesivas ou em películas e laminados multicamada demonstrando compatibilidade e aderência melhoradas a substratos, camadas ou películas de polietileno.

10 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos na presente invenção referem-se à Tabela Periódica de Elementos, publicada e com direitos autorais de propriedade de CRC Press, Inc.2003. Salvo se especificado de outra forma, claramente com base no contexto, ou convencionalmente segundo o estado da técnica, todas as partes e porcentagens são baseadas em peso. Da mesma forma, qualquer referência a um Grupo ou Grupos deverá ser ao Grupo ou Grupos conforme constam dessa Tabela Periódica dos Elementos utilizando o sistema IUPAC para numerar os grupos.

O termo "compreendendo" e seus derivados não pretende excluir a presença de nenhum componente, etapa ou procedimento adicional, esteja ele ou não aqui descrito. Para evitar qualquer dúvida, todas as composições aqui reivindicadas mediante o uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, seja ele polimérico ou não, salvo se estipulado de outra forma. Ao contrário, o termo "consistindo essencialmente de" exclui do escopo de qualquer citação subsequente qualquer outro componente, etapa ou procedimento, exceto os que não sejam essenciais para a operabilidade ou novidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou relacionado. O termo "ou" salvo se estipulado de outra forma, refere-se aos membros relacionados individualmente, bem como em qualquer

combinação.

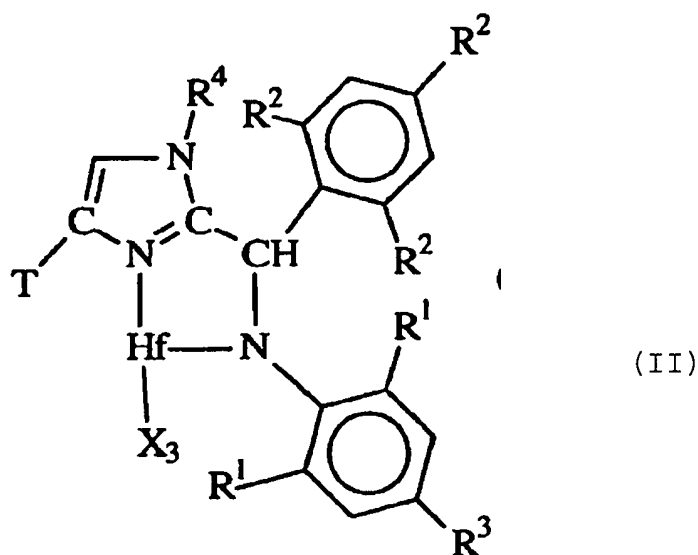
O termo "hetero" ou "heteroátomo" refere-se a um átomo não de carbono, especialmente Si, B, N, P, S ou O. "Heteroarila", "heteroalquila", "heterocicloalquila" e "heteroaralquila" referem-se a grupos arila, alquila, cicloalquila ou aralquila respectivamente, onde pelo menos um átomo de carbono é substituído com um heteroátomo. "Inertemente substituído" refere-se a substituintes num ligante que não destroem a operabilidade da invenção nem a identidade do ligante. Por exemplo, um grupo alcoxi não é um grupo alquila substituído. Substituintes inertes preferidos são halo, di(hidrocarbilo C_{1-6})amino, hidrocarbilenamino C_{2-6} , halohidrocarbilo C_{1-6} , e tri(hidrocarbilo C_{1-6}) silila. O termo "alquila" é utilizado para significar um ligante de hidrocarbilo monovalente da fórmula C_nH_{2n+1} . O termo "alquilação" refere-se a um processo químico pelo qual um grupo alquila ou alquila substituído é incorporado a um composto orgânico ou organometálico. O termo "polímero" conforme aqui utilizado, inclui tanto os homopolímeros, ou seja, os polímeros preparados a partir de um composto reativo simples, como os copolímeros, ou seja, polímeros preparados através da reação de pelo menos dois compostos monoméricos reativos formadores de polímero. O termo "cristalino" refere-se a um polímero que exhibe um padrão de difração de raios X a 25°C e que possui uma primeira ordem de transição ou ponto de fusão cristalino (T_m) da curva de aquecimento de calorimetria diferencial exploratória. O termo pode ser usado alternativamente com o termo "semicristalino".

O termo "agente de transferência de cadeia" refere-se a uma substância química que é capaz de transferir uma cadeia polimérica crescente para todo ou parte de um agente, substituindo assim o sítio catalítico ativo com uma espécie cataliticamente inativa. O termo "agente de translado de cadeia" significa um agente de transferência de cadeia que é capaz de transferir a cadeia polimérica

crescente ao agente e em seguida transferir a cadeia polimérica de volta ao mesmo sítio catalítico ativo ou a um sítio catalítico diferente, quando então a polimerização pode ser retomada. Um agente de transla-
 5 de cadeia é diferenciado de um agente de transferência de cadeia no seguinte aspecto: o crescimento do polímero é interrompido porém não geralmente concluído devido à interação com dito agente.

A invenção é direcionada aos complexos metálicos novos, anteriormente identificados e a composições catalisadoras compreendendo os mesmos. A invenção também refere-se a um processo de polimerização de olefina, especialmente um processo de polimerização de propileno, com operabilidade e capacidades de produto melhoradas utilizando os
 10 complexos metálicos da presente invenção. Finalmente, a invenção refere-se a métodos novos para preparar certos grupos ligantes utilizados para sintetizar os complexos metálicos da presente invenção.

Complexos metálicos preferidos de acordo com a invenção são aqueles de acordo com a fórmula anteriormente citada (I) onde X é um grupo alquila C₄₋₂₀ e mais preferivelmente todos os grupos X são iguais e são grupos n-alquila C₄₋₁₂, o mais preferivelmente n-butila, n-octila, ou n-dodecila. Complexos metálicos mais preferidos de acordo com a
 20 presente invenção são os derivados de imidazolidila correspondendo à fórmula:



onde:

R^1 é, independentemente de cada ocorrência, grupo alquila C_{3-12} , onde o carbono ligado ao anel de fenila é componente secundário ou terciário substituído, preferivelmente cada R^1 é isopropila;

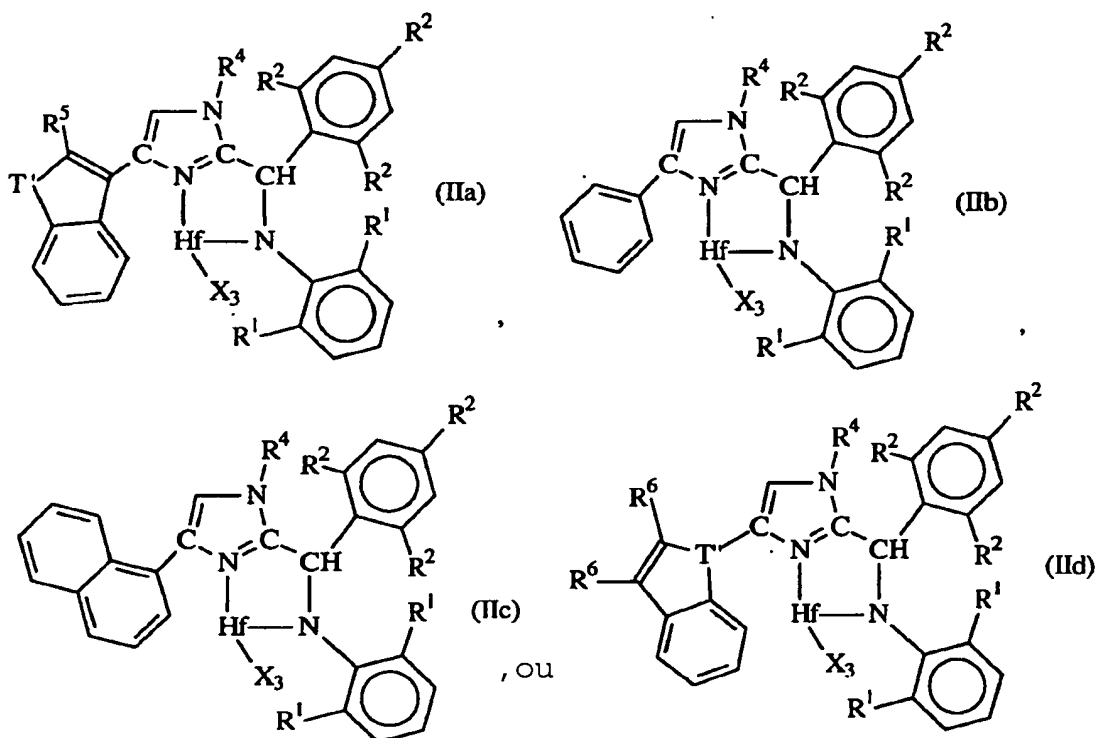
R^2 , independentemente de cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo alquila C_{1-12} , preferivelmente pelo menos um grupo orto- R^2 é metila ou alquila C_{3-12} onde o carbono ligado ao anel de fenila é componente secundário ou terciário substituído;

R^3 é hidrogênio, halo ou R^1 ;

R^4 é hidrogênio, alquila, arila, aralquila, trihidrocarbilsilila, ou trihidrocarbilsililmetila de 1 a 20 carbonos; e

X e T são conforme previamente definidos para os compostos de fórmula (I).

Complexos metálicos ainda mais preferidos correspondem à fórmula:



onde:

R^1 independentemente de cada ocorrência é um grupo

alquila C₃₋₁₂, onde o carbono ligado ao anel de fenila é componente secundário ou terciário substituído, mais preferivelmente cada R¹ é isopropila;

R² independentemente de cada ocorrência é hidrogênio ou
5 um grupo alquila C₁₋₁₂, mais preferivelmente pelo menos um grupo orto-R² é metila ou alquila C₃₋₁₂, onde o carbono ligado ao anel de fenila é componente secundário ou terciário substituído;

R⁴ é metila ou isopropila;

10 R⁵ é hidrogênio ou alquila C₁₋₆, o mais preferivelmente etila;

R⁶ é hidrogênio, alquila ou cicloalquila C₁₋₆, ou dois grupos R⁶ juntos formam um anel aromático fundido, preferivelmente dois grupos R⁶ juntos são um benzo-
15 substituinte;

T' é oxigênio, enxofre ou um grupo nitrogênio ou fósforo substituído com hidrocarbila C₁₋₂₀;

T" é nitrogênio ou fósforo;

X é conforme previamente definido com respeito à fórmula
20 (I) e o mais preferivelmente X é n-butila, n-octila ou n-dodecila.

Os complexos metálicos são preparados aplicando-se os procedimentos sintéticos organometálicos conhecidos. A técnica empregada para a formação do benzofurano
25 substituído é considerada um avanço no estado da técnica e aplicável a sínteses gerais desta classe de composto orgânico. Essencialmente, um benzofurano substituído com 2-alquila, tal como o 2-etilbenzofurano num solvente ou diluente tal como dietil éter é bromado na posição 3
30 através de contato com bromo elementar a temperaturas reduzidas, inferiores a 20°C, preferivelmente inferiores a 10°C, e mais preferivelmente inferiores a 5°C, na presença de um alquil éster de um ácido carboxílico, especialmente acetato de etila. O produto bromado é
35 recuperado de forma típica. Normalmente, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de água, a camada orgânica separada, enxaguada com uma solução saturada de

tiosulfato de sódio, e secada sobre MgSO_4 ou dessecante similar. O 3-bromo-2-alquilbenzofurano pode ser convertido no composto de pinacolato boronato de alquila através de metalação, especialmente com n-butil lítio, seguido de reação com um pinacolato boronato de alquila especialmente um pinacolato boronato de alquila secundário tal como o pinacolato boronato de isopropila. A reação é conduzida num diluente inerte, especialmente um dialquil éter tal como dietil éter a uma temperatura reduzida, inferior a -60°C , preferivelmente inferior a -70°C , sob condições que impeçam o superaquecimento da mistura de reação. Geralmente, a adição lenta de pinacolato boronato de alquila a um reator bem agitado é suficiente. Uma vez formado, o produto 2-alquilbenzofuran-3-pinacolato boronato pode ser aquecido a temperaturas de 0 a 30°C e recuperado por extração em solventes orgânicos, especialmente acetato de etila. A dissolução num solvente orgânico, tal como cloreto de metileno e o tratamento com solução cáustica aquosa podem ser empregados para remover subprodutos.

O composto de alquilbenzofuran-3-pinacolato é utilizado para transferir a funcionalidade 2-alquilbenzofuran-3-ila para um imidazol através da reação com o composto de imidazol bromado correspondente, utilizando técnicas padrão de síntese orgânica. Finalmente, a síntese forma o 2-(2,6-diisopropilfenil)imino-4-(2-etilbenzofuran)-(1)N-metilimidazol correspondente (designado como o ligante heterocíclico) que é metalado com um composto de háfnio, tal como tetrahaleta de háfnio ou háfnio tetraamida, e então alquilado, por exemplo através da reação com um reagente de Grignard. Os compostos com solubilidade melhorada em metilciclohexano, especialmente aqueles contendo ligantes n-alquila C_{4-20} são rapidamente preparados utilizando-se um diluente de hidrocarboneto alifático ou cicloalifático para extrair o complexo metálico após a etapa final de alquilação. Isso ajuda na recuperação de complexos altamente puros, isentos de

subprodutos de sal de magnésio resultantes do agente alquilante de Grignard. Assim, a invenção provê adicionalmente um processo para a preparação de um complexo de háfnio de um ligante heterocíclico orgânico, especialmente os que possuem a fórmula(I)-(II) e concretizações específicas do mesmo, na forma altamente pura, através da combinação de HfCl_4 com um derivado litiado do ligante heterocíclico seguido de alquilação utilizando um brometo ou cloreto de alquil magnésio C_{4-20} , e recuperação de produto de alquilação, por meio do que o produto de alquilação é extraído dos subprodutos de sal de magnésio da alquilação utilizando um líquido de hidrocarboneto alifático seguido de recuperação do complexo metálico. Os complexos metálicos contendo alquila de cadeia mais longa, especialmente complexos contendo n-butila, n-octila, e n-dodecila, são especialmente responsivos à preparação desta forma, por serem prontamente extraídos de sais de subproduto de reação utilizando extratores de hidrocarboneto alifático líquidos.

Os produtos resultantes são recuperados numa pureza extremamente alta, contendo 100ppm de subprodutos de sal de magnésio, ou menos. Por exemplo,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-butyl)háfnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-butyl)háfnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-octil)háfnio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-

metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2]tri(n-octil)háfio, suas misturas ou outros complexos metálicos da invenção, com teor de sal de magnésio residual inferior a 100 ppm (determinado por titulação ou através de técnicas de fluorescência de raio X), podem ser prontamente preparados desta forma utilizando hidrocarbonetos alifáticos, tais como hexano, ciclohexano, metilciclohexano, heptano, ou suas misturas, como extrator.

Os complexos metálicos são normalmente recuperados e separados de subprodutos de reação. A orto-metalização envolvendo um carbono adjacente do grupo "T", especialmente o carbono C4 de um ligante de benzofuran-3-ila, pode ser conduzida, se desejado, e resulta na perda de um dos três ligantes "X" originalmente formados. Embora o processo possa ocorrer mediante repouso à temperatura ambiente, ele pode ser apressado utilizando temperaturas elevadas. Alternativamente, a etapa de ortometalização pode ser conduzida antes da recuperação dos complexos metálicos, com os complexos da invenção sendo formados somente como intermediários na síntese. Acredita-se que a perda de um ligante X e a formação da ligação interna nos complexos metálicos resultantes confira melhora às propriedades, especialmente duração aumentada do catalisador, e prolongamento no período de atividade de pico (TPA) quando utilizados em polimerizações olefínicas típicas.

Os polímeros da invenção que são formados a partir de α -olefinas C_3 ou superiores, podem ter seqüências poliméricas substancialmente isotáticas. "Seqüências poliméricas substancialmente isotáticas" e termos similares significam que as seqüências possuem uma tríade isotática (mm) medida através de ^{13}C NMR maior que 0,85, preferivelmente maior que 0,90, mais preferivelmente maior que 0,93 e o mais preferivelmente maior que 0,95. A medição de tríades isotáticas através das técnicas anteriormente citadas é conhecida no estado da técnica e

são previamente descritas nas patentes USP 5.504.172, WO 00/01745 e em outros documentos.

Os complexos metálicos anteriormente descritos de acordo com a invenção são tipicamente ativados de diversas formas para produzir compostos catalisadores com um local de coordenação vago que irá coordenar, inserir e polimerizar monômeros polimerizáveis por adição, especialmente olefina(s). Para fins deste relatório de patente e das reivindicações anexas, o termo "ativador" ou "cocatalisador" é definido como qualquer composto ou componente ou método que possa ativar qualquer um dos compostos catalisadores da invenção, conforme acima descrito. Exemplos não restritivos de ativadores apropriados incluem os ácidos de Lewis, ativadores iônicos não coordenantes, ativadores ionizantes, compostos organometálicos, e combinações das substâncias anteriormente citadas que podem converter um composto catalisador neutro numa espécie cataliticamente ativa. Acredita-se, sem pretensão de se vincular a tal suposição, que em uma concretização da invenção, a ativação do catalisador possa envolver a formação de uma espécie catiônica, parcialmente catiônica ou zwitteriônica, através de transferência protônica, oxidação ou outro processo de ativação apropriado. Deve ficar entendido que a presente invenção pode ser executada e totalmente possibilitada independentemente se tal espécie catiônica, parcialmente catiônica ou zwitteriônica identificável efetivamente ocorra durante o processo de ativação, também alternativamente aqui designado como processo de "ionização" ou "processo de ativação iônica".

Uma classe apropriada de ativadores ou cocatalisadores organometálicos são os alumoxanos, também designados alquilaluminoxanos. Os alumoxanos são ativadores bastante conhecidos para uso com compostos catalisadores tipo metalocênicos para o preparo de catalisadores de polimerização por adição. Existe uma variedade de métodos

para o preparo de alumoxanos e alumoxanos modificados, cujos exemplos não restritivos estão descritos nas patentes americanas 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 5 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656; publicações européias EP-A-561476, EP-A-279586 e EP-A-594218; e publicação PCT WO 94/10180. Alumoxanos preferidos são o metilalumoxano modificado com 10 tri(C₃₋₆)alquilalumínio, especialmente o metalumoxano modificado com tri(isobutil)alumínio, disponível no mercado como MMAO-3A ou metalumoxano modificado com tri(n-octil)alumínio, disponível no mercado como MMAO-12 da Akzo Nobel, Inc.

15 Faz parte do escopo da presente invenção o uso de alumoxano(s) ou alumoxano(s) modificado(s) como ativador ou componente terciário do processo da invenção. Ou seja, o composto pode ser usado isoladamente ou em combinação com outros ativadores, neutros ou iônicos, tais como 20 compostos de tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(alquil)amônio, compostos de trisperfluoroarila, ânions de heteroborano polihalogenados (WO 98/43983) e suas combinações. Quando utilizados como componente terciário, a quantidade de alumoxano empregada é 25 geralmente menor que a necessária para efetivamente ativar o complexo metálico quando empregada isoladamente. Nesta concretização, acredita-se, sem pretender se vincular a nenhuma teoria, que o alumoxano não contribui significativamente para a efetiva ativação catalítica.

30 Não obstante o anteriormente citado, fica entendido que alguma participação do alumoxano no processo de ativação não está necessariamente excluída.

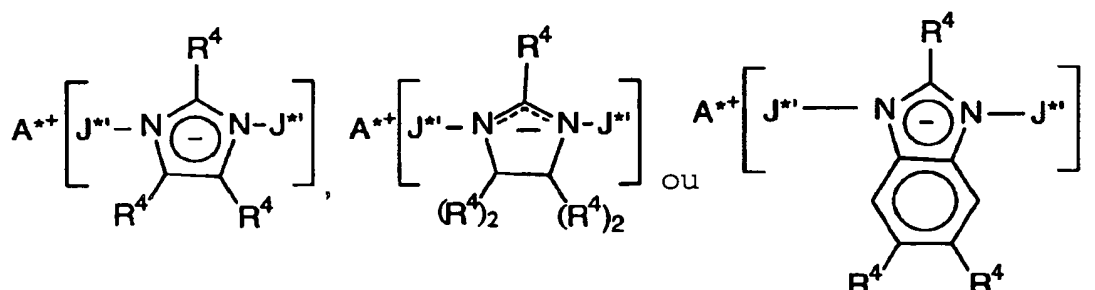
Os cocatalisadores ionizantes podem conter um próton ativo, ou algum outro cátion associado com, porém não 35 coordenado a ou apenas fracamente coordenado a um ânion do composto ionizante. Tais compostos são descritos nas publicações européias EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-

495375, EP-A-500944, EP-A-277.003 e EP-A-277004 e patentes americanas Nos. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 e 5.502.124. Preferidos entre os ativadores anteriormente citados são os sais contendo cátion de amônio, especialmente os que contêm cátions de amônio substituídos com trihidrocarbila contendo um ou dois grupos alquila C_{10-40} , especialmente cátions de metilbis(octadecil)amônio e metilbis(tetradecil)-amônio e um ânion não coordenante, especialmente um ânion de tetracis(perfluoro)arilborato, especialmente tetracis(pentafluorofenil)borato. Fica ainda entendido que o cátion pode compreender uma mistura de grupos hidrocarbila de extensões diferentes. Por exemplo, o cátion de amônio protonado derivado da amina de cadeia longa disponível no mercado compreendendo uma mistura de dois grupos alquila C_{14} , C_{16} ou C_{18} e um grupo metila. Tais aminas são comercializadas pela Chemtura Corp., sob o nome comercial de KamamineTMT9701 e pela Akzo Nobel sob o nome comercial de ArmeenTMM2HT. Um ativador de sal de amônio mais preferido é o tetracis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C_{14-20})amônio.

Os métodos de ativação utilizando compostos iônicos ionizantes que não contenham um próton ativo, mas que sejam capazes de formar composições catalíticas ativas, tais como os sais de ferrocênio dos ânions não-coordenantes anteriormente citados, são também previstos para uso na presente invenção, e são descritos em EP-A-426637, EP-A-573403 e patente americana No. 5.387.568.

Uma classe de cocatalisadores compreendendo ânions não-coordenantes genericamente designados como ânions expandidos, também 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 cocatalisadores (ilustrados pelos que possuem ânions de imidazolida, imidazolida substituída, imidazolinida,

imidazolinida substituída, benzimidazolida ou benzimidazolida substituída) podem ser ilustrados como segue:



onde:

- 5 A^{++} é um cátion, especialmente um cátion contendo próton e preferivelmente um cátion de trihidrocarbíl amônio contendo um ou dois grupos alquila C_{10-40} , especialmente um cátion de metildi(alquil C_{14-20})amônio, R^4 , independentemente de cada ocorrência, é hidrogênio ou
- 10 um grupo halo, hidrocarbila, halocarbila, halohidrocarbila, sililhidrocarbila ou silila (inclusive mono, di ou tri(hidroxarbil)silila) de até 30 átomos não contando o hidrogênio, preferivelmente um alquila C_{1-20} , e J^{*+} é tris(pentafluorofenil)borano ou
- 15 tris(pentafluorofenil)alumano).

Exemplos desses ativadores de catalisador incluem sais de trihidrocarbíl amônio, especialmente sais de metildi(alquil C_{14-20})amônio de:

- bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,
- 20 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,
- bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,
- 25 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,
- bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,
- bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,
- 30 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-

bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-
 bis(heptadecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-
 5 dimetilbenzimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-
 bis(undecil)benzimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolida,
 10 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-
 heptadecilimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-
 bis(undecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-
 15 bis(heptadecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-
 undecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-
 20 heptadecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-
 bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-
 bis(heptadecil)imidazolinida,
 25 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-
 diemtilbenzimidazolida, e
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-
 bis(undecil)benzimidazolida.
 Outros ativadores incluem os descritos na publicação PCT
 30 WO 98/07515 tais como tris(2,2',2"-
 nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Combinações de
 ativadores são também previstas na invenção, por exemplo,
 alumoxanos e ativadores ionizantes em combinações, vide,
 por exemplo, EP-A-0 573120, publicações PCT WO 94/07928,
 35 e WO 95/14044 e patentes americanas Nos. 5.153.157 e
 5.453.410. WO 98/09996 descreve compostos catalisadores
 ativadores com percloratos, periodatos e iodatos,

inclusive seus hidratos. WO 99/18135 descreve o uso de ativadores de organoboroalumínio. EP-A-781299 descreve o uso de sal de silílio em combinação com um ânion não-coordenante compatível. Outros ativadores e métodos para

5 ativar um composto catalisador são descritos por exemplo nas patentes americanas 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981 e publicação PCT WO 98/32775.

Também faz parte do escopo da presente invenção que os complexos metálicos acima descritos possam ser combinados

10 com mais de um dos ativadores ou com os métodos de ativação acima descritos. A razão molar do componente(s) ativador(es) para o complexo metálico nas composições catalisadoras da invenção está na faixa entre 0,3:1 a 2000:1, preferivelmente de 1:1 para 800:1, e o mais

15 preferivelmente de 1:1 para 500:1. Quando o ativador for um ativador ionizante, tais como os que se baseiam no ânion tetrakis(pentafluorofenil)boro ou o ácido de Lewis forte trispentafluorofenilboro, a razão molar do metal ou metalóide do componente ativador para complexo metálico

20 está preferivelmente na faixa de entre 0,3:1 a 3:1.

Componentes Terciários

Além do complexo metálico e do cocatalisador ou ativador, é previsto que certos componentes terciários ou suas misturas possam ser adicionados à composição catalisadora

25 ou à mistura de reação para se obter desempenho catalítico melhorado ou outro benefício. Exemplos de tais componentes terciários incluem varredores criados para reagir com contaminantes na mistura de reação para evitar desativação do catalisador. Componentes terciários

30 apropriados podem também ativar ou auxiliar na ativação de um ou mais complexos metálicos empregados na composição catalisadora.

Exemplos incluem ácidos de Lewis, tais como compostos de triálquilalumínio, compostos de dialquilzinco, alcóxidos

35 de dialquilalumínio, óxidos de dialquilalumínio, dialquilalumínio N,N-dialquilamidas, di(trialquilsilil)alumínio N,N-dialquilamidas,

dialquilalumínio N,N-di(trialquilsilil)amidas, alcóxidos de alquilalumínio, alquilalumínio di(N,N-dialquilamidas), tri(alquil)sililalumínio N,N-dialquilamidas, alquilalumínio N,N-di(trialquilsilil)amidas, diarilóxidos de alquilalumínio, alquilalumínio bis(amidas) ligados em ponte a μ , tais como bis(etilalumínio)-1-fenileno-2-(fenil)amido- μ -bis(difenilamida) e/ou alumoxanos; bem como bases de Lewis, tais como compostos orgânicos de éter, poliéter, amina e poliamina. Muitos dos compostos anteriormente citados e seu uso na polimerização estão descritos nas patentes americanas Nos. 5.712.352 e 5.763.543 e WO 96/08520. Exemplos preferidos dos componentes terciários anteriormente citados incluem compostos de trialquilalumínio, arilóxidos de dialquilalumínio, diarilóxidos de alquilalumínio, dialquilalumínio amidas, alquilalumínio diamidas, dialquilalumínio tri(hidrocarbilsilil)amidas, alquilalumínio bis(tri(hidrocarbilsilil)amidas), alumoxanos e alumoxanos modificados. Componentes terciários altamente preferidos são os alumoxanos, alumoxanos modificados, ou compostos correspondendo à fórmula $R^e_2Al(OR^f)$ ou $R^e_2Al(NR^g_2)$, onde R^e é alquila C_{1-20} , R^f independentemente de cada ocorrência é arila C_{6-20} , preferivelmente fenila ou 2,6-di-t-butil-4-metilfenila, e R^g é alquila C_{1-4} ou tri(alquil- C_{1-4})silila, preferivelmente trimetilsilila. O mais altamente preferidos são os componentes terciários que incluem metilalumoxano, metilalumoxano modificado com tri(isobutilalumínio), 2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido de di(n-octil)alumínio, e di(2-metilpropil)alumínio N,N-bis(trimetilsilil)amida.

Outro exemplo de um componente terciário apropriado é um sal metálico de hidroxicarboxilato, o que significa qualquer sal de ácido mono, di ou tri-carboxílico substituído com hidroxí, onde a porção metálica é um derivado catiônico de um metal dos Grupos 1-13 da Tabela Periódica de Elementos. Esse composto pode ser usado para

melhorar a morfologia polimérica especialmente numa polimerização de fase gasosa. Exemplos não restritivos incluem sais de ácido carboxílico saturados, insaturados, alifáticos, aromáticos ou cíclicos saturados, substituídos, onde o ligante carboxilato possui de um a três substituintes hidroxí e de 1 a 24 átomos de carbono. Exemplos incluem hidroxíacetato, hidroxípropionato, hidroxíbutirato, hidroxívalerato, hidroxípivalato, hidroxícaproato, hidroxícaprilato, hidroxíheptanato, hidroxípelargonato, hidroxíundecanoato, hidroxíoleato, hidroxíoctanoato, hidroxípalmitato, hidroxímiristato, hidroxímargarato, hidroxíestearato, hidroxíaracato, e hidroxítercosanoato. Exemplos não restritivos da porção metálica inclui um metal selecionado do grupo consistindo de Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li e Na. Sais metálicos preferidos são os sais de zinco.

Em uma concretização, o sal metálico de hidroxícarboxilato é representado pela seguinte fórmula geral:

$m(Q)_x(OOCR)_y$, onde

M é um metal dos Grupos de 1 a 16 e a série de Lantanídeos e Actinídeos, preferivelmente dos Grupos 1 a 7 e de 12 a 16, mais preferivelmente dos Grupos 3 a 7 e 12 a 14, ainda mais preferivelmente Grupo 12 e o mais preferivelmente Zn;

Q é halogênio, hidrogênio, hidróxido ou um grupo alquila, alcoxi, ariloxi, siloxi, silano, sulfonato ou siloxano de até 20 átomos não contando hidrogênio;

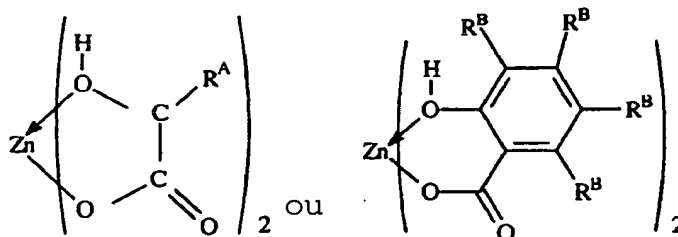
R é radical hidrocarbila tendo de 1 a 50 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 20 átomos de carbono, e opcionalmente substituído com um ou mais grupos hidroxí, alcoxi, N,N-dihidrocarbílamo ou halo, contanto que em uma ocorrência R seja substituído com um grupo hidroxí ou N,N-dihidrocarbílamo, preferivelmente um grupo hidroxí que seja coordenado ao metal, M por meio de elétrons não compartilhados do mesmo;

x é um número inteiro de 0 a 3;

y é um número inteiro de 1 a 4.

Numa concretização preferida M é Zn, x é 0 e y é 2.

Exemplos preferidos dos sais metálicos de
5 hidroxicarboxilato anteriormente citados incluem
compostos das fórmulas:



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

Outros aditivos podem ser incorporados às composições
10 catalisadoras ou empregados simultaneamente na reação de
polimerização para uma ou mais finalidades benéficas.
Exemplos de aditivos conhecidos no estado da técnica
incluem sais metálicos de ácidos graxos, tais como mono,
di e triestearatos, octoatos, oleatos e
15 ciclohexilbutiratos de alumínio, zinco, cálcio, titânio
ou magnésio. Exemplos de tais aditivos incluem o
Estearato de Alumínio #18, Estearato de Alumínio # 22,
Estearato de Alumínio #132 e Estearato de Alumínio EA
Grau Alimentício, todos da Chemtura Corp. O uso de tais
20 aditivos numa composição catalisadora é descrito na
patente americana No. 6.306.984.

Aditivos adequados adicionais incluem agentes
antiestáticos tais como aminas graxas, por exemplo,
estearilamina etoxilada AS 990, aditivo de zinco AS
25 990/2, uma mistura de estearilamina etoxilada e estearato
de zinco, ou AS 990/3, uma mistura de estearilamina
etoxilada, estearato de zinco, e octadecil-3,5-di-ter-
butil-4-hidroxihidrocinaamato, também da Chemtura Corp.

Os compostos catalisadores e as composições catalisadoras
30 acima descritos podem ser combinados com um ou mais
materiais de suportes ou portadores utilizando um dos
métodos de suporte conhecidos no estado da técnica ou

conforme descrito abaixo. A composição catalisadora ou os componentes individuais da mesma podem estar numa forma suportada, como por exemplo, depositada sobre, contatada com ou incorporada num suporte ou portador.

5 Os termos "suporte" ou "portador" são usados simultaneamente e são qualquer material poroso ou não poroso, preferivelmente um material de suporte poroso, por exemplo, óxidos inorgânicos, carbetos, nitretos, e haletos. Outros portadores incluem materiais de suporte
10 resinosos tais como poliestireno, um suporte orgânico funcionalizado ou reticulado, tais como poliolefinas de poliestireno divinil benzeno ou compostos poliméricos, ou qualquer outro material de suporte orgânico ou inorgânico, ou suas misturas.

15 Os portadores preferidos são óxidos inorgânicos que incluem os óxidos metálicos dos Grupos 2, 3, 4, 5, 13 ou 14. Os suportes preferidos incluem sílica, alumina, sílica-alumina, carbetos de silício, nitreto de boro, e suas misturas. Outros suportes úteis incluem magnésia,
20 titânia, zircônia e argilas. Da mesma forma, combinações desses materiais de suporte podem ser usadas, por exemplo, sílica-cromo e sílica-titânia.

É preferido que o portador tenha uma área superficial na faixa de 10 a 700 m²/g, volume de poro na faixa de 0,1 a
25 4,0 cc/g, e tamanho médio de partícula na faixa de 10 a 500 μm. Mais preferivelmente, a área superficial do portador está na faixa de 50 a 500 m²/g, volume de poro de 0,5 a 3,5 cc/g e tamanho médio de partícula de 20 a 200 μm. O mais preferivelmente, a área superficial do
30 portador está na faixa de 100 a 400 m²/g, volume de poro de 0,8 a 3,0 cc/g e tamanho médio de partícula de 20 a 100 μm. O tamanho médio de poro de um portador da invenção está tipicamente na faixa de 1 a 100 nm, preferivelmente de 5 a 50 nm, e o mais preferivelmente de
35 7,5 a 35 nm.

Exemplos de composições catalisadoras suportadas empregadas na presente invenção são descritas nas

patentes americanas: 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032 e 5.770.664; e publicações PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 e WO 97/02297.

Exemplos de técnicas para suportar composições catalisadoras do tipo convencional que podem também ser empregadas na presente invenção são descritos nas patentes americanas 4.894.424, 4.376.062, 4.395.359, 4.379.759, 4.405.495, 4.540.758 e 5.096.869. É também previsto que os compostos catalisadores da invenção podem 15 ser depositados sobre o mesmo suporte juntamente com um ativador, ou que o ativador pode ser usado numa forma não suportada, ou depositado sobre um suporte diferente dos compostos catalisadores suportados da invenção, ou qualquer uma de suas combinações.

Existem diversos outros métodos no estado da técnica para suportar um composto catalisador ou composições catalisadoras de polimerização adequados para uso na presente invenção. Por exemplo, o composto catalisador da invenção pode conter um ligante ligado a polímero 25 conforme descrito nas patentes americanas 5.473.202 e 5.770.755. O suporte utilizado com a composição catalisadora da invenção pode ser funcionalizado conforme descrito na publicação européia EP-A-802 203. Pelo menos um substituinte ou grupo de saída do catalisador pode ser 30 selecionado conforme descrito na patente americana 5.688.880. A composição catalisadora suportada pode incluir um modificador de superfície conforme descrito em WO 96/11960.

Um método preferido para produzir uma composição catalisadora suportada de acordo com a invenção é 35 descrito nas publicações PCT WO 96/00245 e WO 96/00243. Neste método preferido, o composto catalisador e os

ativadores são combinados em líquidos separados. Os líquidos podem ser qualquer solvente compatível ou outro líquido capaz de formar uma solução ou pasta com os compostos catalisadores e/ou ativador. Na concretização mais preferida os líquidos são o mesmo hidrocarboneto linear ou cíclico, alifático ou aromático, o mais preferivelmente hexano ou tolueno. O composto catalisador e misturas ou soluções de ativador são misturados juntos e opcionalmente adicionados a um suporte poroso, ou alternativamente, o suporte poroso é adicionado às respectivas misturas. A composição suportada resultante pode ser secada para remoção de diluente, se desejado, ou utilizada separadamente ou em combinação numa polimerização. Muito desejavelmente, o volume total da solução de composto catalisador e da solução de ativador ou suas misturas é inferior a cinco vezes o volume de poro do suporte poroso, mais preferivelmente inferior a quatro vezes, ainda mais preferivelmente inferior a três vezes; com as faixas mais preferidas sendo de 1,1 vezes a 3,5 vezes o volume de poro do suporte.

A composição catalisadora da presente invenção pode também ser secada por pulverização utilizando técnicas descritas em USP 5.648.310 para produzir um sólido particulado poroso, opcionalmente contendo agentes de reforço estrutural, tais como certos compostos de sílica ou alumina, especialmente sílica pirogênica. Nessas composições a sílica atua como agente tixotrópico para formação e dimensionamento de gotículas, e também como agente de reforço nas partículas secadas por pulverização resultantes.

Os procedimentos para medir o volume total de poro de um material poroso são bastante conhecidos no estado da técnica. O procedimento preferido é a absorção de nitrogênio BET. Outro método adequado conhecido no estado da técnica é descrito em Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Analytical Chemistry, (1956) 28, 332-334.

É também previsto na invenção que outros catalisadores podem ser combinados com os compostos catalisadores da invenção. Exemplos desses outros catalisadores são descritos nas patentes americanas Nos. 4.937.299, 5 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, 5.719.241, 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 e 5.767.031; e Publicação PCT WO 96/23010. Em particular, os compostos que podem ser combinados com os complexos metálicos da invenção para produzir misturas de polímeros em uma concretização da invenção incluem os compostos de metal de transição Ziegler-Natta convencionais, bem como os complexos de coordenação, incluindo os complexos de metal de transição.

15 Compostos de metal de transição Ziegler-Natta convencionais incluem os conhecidos compostos suportados com dicloreto de magnésio, compostos de vanádio, e catalisadores de cromo (também conhecidos como "catalisadores do tipo Phillips"). Exemplos desses 20 catalisadores são discutidos nas patentes americanas 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 e 4.960.741. Complexos de metal de transição apropriados que podem ser usados na presente invenção incluem compostos de metal de transição dos Grupos 3 a 8, 25 preferivelmente do Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos, contendo grupos ligantes inertes e capazes de ativação através de contato com um cocatalisador.

Compostos catalisadores Ziegler-Natta apropriados incluem derivados de alcoxi, fenoxi, brometo, cloreto e fluoreto dos metais anteriormente citados, especialmente titânio. 30 Compostos de titânio preferidos incluem TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$, $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$ e $\text{Ti}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3$, e suas misturas, preferivelmente suportados sobre um suporte 35 inerte, geralmente MgCl_2 . Outros exemplos estão descritos nas patentes americanas Nos. 4.302.565, 4.302.566 e 6.124.507, por exemplo.

Exemplos não restritivos de compostos catalisadores de vanádio incluem trialeto de vanadila, haletos de alcoxi, e alcóxidos tais como VOCl_3 , $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$ onde Bu é butila e $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; tetra-haleta de vanádio, e haletos de alcoxi vanádio tais como VCl_4 e $\text{VCl}_3(\text{OBu})$; acetil acetonatos de vanádio e vanadila e acetonatos de cloroacetila tais como $\text{V}(\text{AcAc})_3$ e $\text{VOCl}_2(\text{AcAc})$ onde (AcAc) é um acetil acetato.

Compostos catalisadores de cromo do tipo convencional adequados para uso na presente invenção incluem CrO_3 , cromoceno, cromato de silila, cloreto de cromila (CrO_2Cl_2), hexanoato de cromo-2-etila e acetilacetato de cromo ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$). Exemplos não restritivos estão descritos nas patentes americanas Nos. 2.285.721, 3.242.099 e 3.231.550.

Outros compostos catalisadores de metal de transição do tipo convencional e adequados para uso na presente invenção são descritos nas patentes americanas Nos. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566, e 5.763.723 e EP-A-416815 e EP-A-420436.

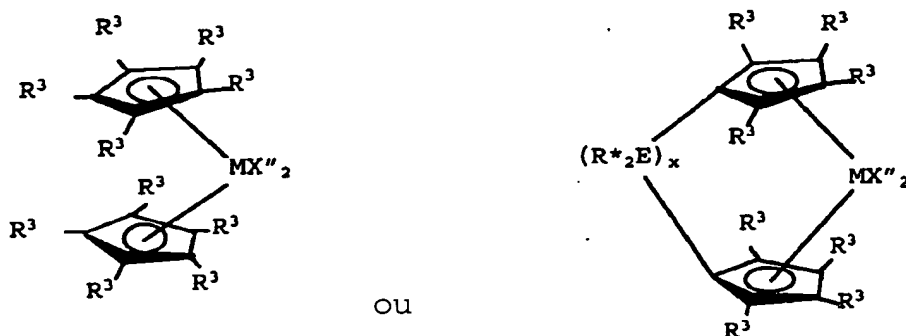
Compostos cocatalisadores para uso com os compostos catalisadores do tipo convencional acima citados são derivados tipicamente organometálicos de metais dos Grupos 1, 2, 12 ou 13. Exemplos não restritivos incluem metilítio, butilítio, dihexilmercúrio, butilmagnésio, dietilcádmio, benzilpotássio, dietilzinco, tri-n-butilalumínio, diisobutil etilboro, dietilcádmio, di-n-butilzinco e tri-n-amilboro e, em particular, compostos de trietilalumínio, tais como tri-hexilalumínio, trietilalumínio, e triisobutilalumínio. Outros compostos cocatalisadores apropriados incluem mono-organohaletos e hidretos de metais do Grupo 13, e mono ou di-organohaletos e hidretos de metais do Grupo 13. Exemplos não restritivos de tais compostos cocatalisadores do tipo convencional incluem brometo de di-isobutilalumínio, dicloreto de isobutilboro, cloreto de metil magnésio, cloreto de etilberílio, hidreto de di-isobutilalumínio,

hidreto de metilcádmio, hidreto de dietilboro, hidreto de hexilberílio, hidreto de dipropilboro, hidreto de octilmagnésio, hidreto de butilzinco, hidreto de dicloroboro, hidreto de dibromoalumínio e hidreto de bromocádmio. Compostos cocatalisadores organometálicos do tipo convencional são conhecidos no estado da técnica e uma discussão mais completa desses compostos pode ser encontrada nas patentes americanas Nos. 3.221.002 e 5.093.415.

Complexos de coordenação de metal de transição apropriados incluem compostos catalisadores metalocênicos semi-intercalados ou totalmente intercalados ("sandwich"), que são compostos intercalados tendo um ou mais ligantes π -ligados incluindo estruturas do tipo ciclopentadienila ou outras estruturas de funcionamento similar tais como pentadieno, ciclooctatetraendiila e imidas. Compostos típicos são geralmente descritos como complexos de coordenação contendo um ou mais ligantes capazes de π -ligação a um átomo de metal de transição, geralmente, ligantes ou porções derivados de ciclopentadienila, em combinação com um metal de transição selecionado do Grupo 3 a 8, preferivelmente 4, 5 ou 6 ou da série de lantanídeos e actinídeos da Tabela Periódica de Elementos. Exemplos de compostos catalisadores tipo metalocênicos são descritos, por exemplo, nas patentes americanas 4.530.914, 4.871.705, 4.937.299, 5.017.714, 5.055.438, 5.096.867, 5.120.867, 5.124.867, 5.124.418, 5.198.401, 5.210.352, 5.229.478, 5.264.405, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, 5.324.800, 5.347.025, 5.350.723, 5.384.299, 5.391.790, 5.391.789, 5.399.636, 5.408.017, 5.491.207, 5.455.366, 5.534.473, 5.539.124, 5.554.775, 5.621.126, 5.684.098, 5.693.730, 5.698.634, 5.710.297, 5.712.354, 5.714.427, 5.714.455, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753, e 5.770.664; publicações européias: EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, EP-A-0 485 822, EP-A-0 485 823, EP-A-0 743 324, EP-A-0 518 092; e publicações PCT: EO 91/04257,

WO 92/00333, WO 93/0821, WO 93/08199, WO 94/01271, WO 96/20233, WO 97/15582, WO 97/19959, WO 97/01455, WO 98/06759 e WO 98/011144.

Exemplos preferidos de metallocenos utilizados em
5 combinação com os complexos metálicos da presente invenção incluem compostos das fórmulas:



onde:

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

10 R³ em cada ocorrência independentemente é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e suas combinações, dito R³ tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos R³ adjacentes juntos formam um derivado divalente (ou seja, um grupo
15 hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anel fundido,

X" independentemente de cada ocorrência é um grupo ligante aniônico de até 40 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos "X" formam um grupo ligante aniônico
20 divalente de até 40 átomos não de hidrogênio ou juntos são um dieno conjugado tendo de 4 a 30 átomos não de hidrogênio formando um complexo- π com M, onde M está no estado de oxidação formal +2.

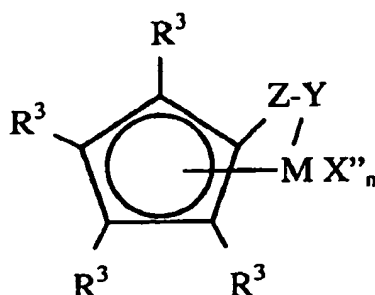
R* independentemente de cada ocorrência é alquila ou
25 fenila C₁₋₄,

E independentemente de cada ocorrência é carbono ou silício, e

x é um número inteiro de 1 a 8.

Exemplos adicionais de complexos de coordenação
30 utilizados em combinação com os complexos metálicos da

presente invenção apresentam a fórmula:



onde:

M é titânio, zircônio ou háfnio, no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4.

5 R³ em cada ocorrência independentemente é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e suas combinações, dito R³ tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos R³ adjacentes juntos formam um derivado divalente (ou seja, um grupo
10 hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anel fundido, cada X" é um grupo halo, hidrocarbila, hidrocarbiloxi, hidrocarbilamino ou silila, dito grupo tendo até 2 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos X" juntos formam um
15 dieno conjugado neutro C₅₋₃₀ ou um derivado divalente dos mesmos;

Y é -O-, -S-, -NR*- , -PR*-;

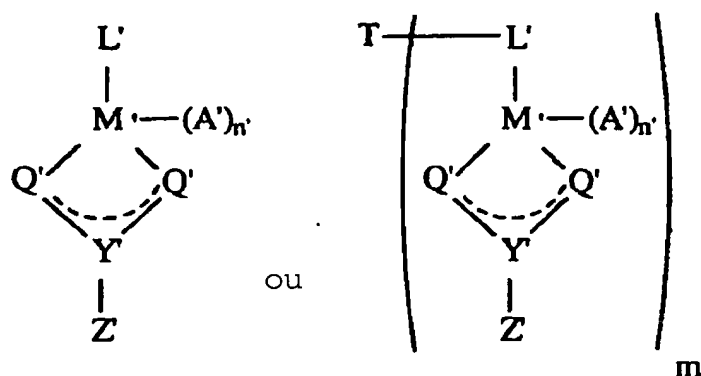
Z é SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, ou GeR*₂, onde R* é conforme previamente definido, e

20 n é um número inteiro de 1 a 3.

Os tipos anteriormente citados de complexos de coordenação são descritos, por exemplo, nas patentes americanas 5.703.187, 5.965.756, 6.150.297, 5.064.802, 5.145.819, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208,
25 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031, 5.304.614, 5.677.401, e 5.723.398, publicações PCT WO 93/08221, WO 93/08199, WO 95/07140, WO 98/11144, WO02/02577, WO 02/38628; e publicações européias EP-A-578838, EP-A-638595, EP-A-513380, e EP-A-816372.

30 Complexos de coordenação metálicos apropriados adicionais

utilizados em combinação com os complexos metálicos da presente invenção são complexos de um metal de transição, um ligante π -ligado substituído ou não substituído, e uma ou mais porções heteroarila, tais como as descritas nas patentes americanas 5.527.752 e 5.747.406, e EP-B-0 735.057. Preferivelmente, esses compostos catalisadores são representados por uma das seguintes fórmulas:



onde M' é um metal dos Grupos 4, 5 ou 6 da Tabela Periódica de Elementos, preferivelmente titânio, zircônio, ou háfnio, o mais preferivelmente zircônio ou háfnio;

L' é um ligante π -ligado substituído ou não substituído, coordenado a M' , e, quando T estiver presente, ligado a T, preferivelmente 1^* é um ligante de cicloalcadienila, opcionalmente com um ou mais grupos substituintes hidrocarbila tendo de 1 a 20 átomos de carbono, ou derivados de anel fundido dos mesmos, por exemplo, um ligante de ciclopentadienila, indenila, ou fluorenila; cada Q' é independentemente selecionado do grupo consistindo de $-O-$, $-NR'-$, $-CR'_2-$ e $-S-$, preferivelmente oxigênio;

Y' é C ou S, preferivelmente carbono;

Z' é selecionado do grupo consistindo de $-OR'$, $-NR'_2$, $-CR'_3$, $-SR'$, $-SiR'_3$, $-PR'_2$, $-H$ e grupos arila substituídos ou não substituídos, contanto que quando Q for $-NR'-$ então Z é selecionado do grupo consistindo de: $-OR'$, $-NR'_2$, $-SR'$, $-SiR'_3$, $-PR'_2$, e $-H$, preferivelmente Z é selecionado do grupo consistindo de $-OR'$, $-CR'_3$ e NR'_2 ; n' é 1 ou 2, preferivelmente 1;

A' é um grupo aniônico univalente quando n é 2 ou A* é um grupo aniônico divalente quando n é 1, preferivelmente A' é uma porção carbamato, hidroxicarboxilato ou outra porção heteroalila descrita por Q', combinação Y' e Z';

5 cada R' independentemente é um grupo contendo carbono, silício, nitrogênio, oxigênio, e/ou fósforo e um ou mais grupos R' pode também ser ligado ao substituinte L', preferivelmente R' é um grupo hidrocarboneto contendo de 1 a 20 átomos de carbono, o mais preferivelmente um grupo

10 alquila, cicloalquila ou arila;

T é um grupo de ponte selecionado do grupo consistindo de grupos alquilenos e arilenos, contendo de 1 a 10 átomos de carbono opcionalmente substituídos com carbono ou heteroátomo(s), germânio, silício e alquil fosfina; e m é

15 de 2 a 7, preferivelmente de 2 a 6, o mais preferivelmente 2 ou 3.

Nas fórmulas anteriormente citadas, o substituinte de suporte formado por Q', Y' e Z' é um ligante polidentado não carregado exercendo efeitos eletrônicos devido à alta

20 polarizabilidade, similar ao ligante de ciclopentadienila. Nas concretizações mais preferidas da presente invenção, são empregados os carbamatos e os hidroxicarboxilatos disubstituídos. Exemplos não

25 restritivos desses compostos catalisadores incluem tris(dietilcarbamato) de indenil zircônio, tris(trimetilacetato) de indenil zircônio, tris(p-toluato) de indenil zircônio, tris(benzoato) de indenil zircônio,

30 tris(trimetilacetato) de (1-metilindenil) zircônio, tris(dietilcarbamato) de (2-metilindenil) zircônio, tris(trimetilacetato) de (metilciclopentadienil) zircônio, tris(trimetilacetato), tris(trimetilacetato) de tetrahidroindenil zircônio e tris(benzoato) de (pentametil-ciclopentadienil) zircônio.

Exemplos preferidos são o tris(dietilcarbamato) de

35 indenil zircônio, tris(trimetilacetato) de indenilzircônio e tris(trimetilacetato) de (metilciclopentadienil) zircônio.

Em outra concretização da invenção os compostos catalisadores adicionais são os complexos de ligante heterocíclico contendo nitrogênio, baseados em ligantes bidentados contendo porções piridina ou quinolina, tal
5 como descrito em WO 96/33202, WO 99/01481, WO 98/42664, e patente americana No. 5.637.660.

Faz parte do escopo da presente invenção, em uma concretização, que os complexos de composto catalisador de Ni^{2+} e Pd^{2+} descritos nos artigos Johnson et al., "New
10 Pd(II) e Ni(II) -Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -olefins", J.A.C.S.(1995)117, 6414-6415 e Johnson et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J.A.C.S.(1996) 118, 267-268 e
15 WO 96/23010, podem ser combinados com os complexos metálicos da presente invenção para uso no processo da invenção. Esses complexos podem ser ou adutos de dialquil éter, ou produtos de reação alquilados dos complexos de dihaleto descritos que podem ser ativados num estado
20 catiônico através dos cocatalisadores ou ativadores do tipo convencional da presente invenção descritos abaixo. Compostos catalisadores adicionais apropriados para uso nas composições catalisadoras mistas anteriormente citadas são ligantes baseados em diimina contendo
25 compostos de metal dos Grupos 8 a 10, descritos nas publicações PCT WO 96/23010 e WO 97/48735 e Gibson et al., Chem.Comm.(1998) 849-850.

Outros catalisadores são os complexos de imido de metal dos Grupos 5 e 6 descritos na EP-A-0 816 384, e patente
30 americana 5.851.945. Além disso, os catalisadores incluem compostos de Bis(arilamido) do Grupo 4 ligados em ponte conforme descrito por D.H.McConville, et al., Organometallics (1995) 14, 5478-5480. Outros catalisadores são descritos como ligantes de nitrogênio
35 bis(hidroxi aromáticos) na patente americana 5.852.146. Outros catalisadores do tipo metalocênico contendo um ou mais átomos do Grupo 15 incluem os descritos em WO

98/46651. Outros catalisadores do tipo metalocênico incluem ainda os catalisadores multinucleares conforme descritos em WO 99/20665.

5 É previsto em algumas concretizações, que os compostos catalisadores empregados juntamente com os da invenção descritos acima, podem ser assimetricamente substituídos em termos de substituintes ou tipos de substituintes adicionais, e/ou desbalanceados em termos do número de substituintes adicionais nos grupos ligantes π -ligados. É
10 também previsto que tais catalisadores adicionais podem incluir seus isômeros estruturais, ópticos ou enantioméricos (isômeros meso e racêmicos) e suas misturas, ou podem ser compostos catalisadores quirais e/ou em ponte.

15 Em uma concretização da invenção, uma ou mais olefinas, preferivelmente uma ou mais olefinas C_{2-30} , preferivelmente etileno e/ou propileno são pré-polimerizadas na presença da composição catalisadora antes da polimerização principal. A pré-polimerização
20 pode ser conduzida em lotes ou continuamente em fase gasosa, em solução ou em fase pastosa, inclusive a pressões elevadas. A pré-polimerização pode ocorrer com qualquer monômero olefínico ou combinação e/ou na presença de agente de controle com qualquer peso
25 molecular, tal como hidrogênio. Para exemplos de procedimentos de pré-polimerização consulte as patentes americanas Nos. 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278, e 5.705.578, publicação européia EP-A-279863, e Publicação PCT WO 97/44371. Uma composição
30 catalisadora pré-polimerizada para fins do presente relatório de patente e das reivindicações em anexo é preferivelmente um sistema catalítico suportado.

O método para preparar a composição catalisadora geralmente envolve combinar, contatar, mesclar e/ou
35 misturar os respectivos componentes catalisadores, opcionalmente na presença do monômero ou monômeros a serem polimerizados. De forma ideal, o contato é

conduzido sob condições inertes, ou sob condições de polimerização a uma temperatura na faixa de 0 a 200°C, mais preferivelmente de 15 a 190°C, e preferivelmente a pressões que variam de ambiente (600 kPa) a 1000 psig (7 MPa). O contato é desejavelmente conduzido sob uma atmosfera gasosa inerte, tal como nitrogênio, sendo porém previsto que a combinação pode ser realizada na presença de olefina(s), solventes e hidrogênio.

As técnicas e equipamentos de mistura previstas para uso no método da invenção são bastante conhecidas. As técnicas de mistura podem envolver quaisquer meios de mistura mecânicos, como por exemplo, sacudir, agitar, misturar em tambor rotativo e laminar. Outra técnica prevista envolve o uso de fluidificação, como por exemplo num recipiente reator de leito fluidificado onde gases em circulação permitem a mistura.

Para composições catalisadoras suportadas, a composição catalisadora é substancialmente secada e/ou de livre fluxo. Numa concretização preferida, os diversos componentes são contatados num misturador rotativo, misturados de tambor rotativo, ou num processo de mistura em leito fluidificado, sob atmosfera de nitrogênio, e qualquer diluente líquido é posteriormente removido.

Processos de polimerização por adição apropriados, nos quais as composições catalisadores da presente invenção podem ser empregadas incluem processos em solução, fase gasosa, fase pastosa, alta pressão ou suas combinações. Particularmente preferida é uma polimerização em solução ou pasta de uma ou mais olefinas sendo pelo menos uma delas etileno, 4-metil-1-penteno ou propileno. A invenção é especialmente adequada para processos onde propileno, 1-butenos ou 4-metil-1-penteno é homopolimerizado, etileno e propileno são copolimerizados, ou etileno, propileno ou uma mistura dos mesmos, são copolimerizados com um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno,

etilidenonorboreneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-butenos. Os homopolímeros de buteno-1 e 4-metil-1-penteno e seus copolímeros, especialmente com etileno ou propileno são desejavelmente altamente isotáticos.

Outros monômeros úteis no processo da invenção incluem monômeros etilenicamente insaturados tendo de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinila e olefinas cíclicas.

Monômeros não restritivos úteis na invenção incluem norborneno, isobutileno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno substituído com alquila, etilideno norborneno, isopreno, 1-penteno, diciticlopentadieno e ciclopenteno.

Tipicamente, num processo de polimerização em fase gasosa é empregado um ciclo contínuo no qual em uma parte do ciclo de um sistema de reator, uma corrente de gás de ciclagem, de outra forma conhecida como corrente de reciclagem ou meio fluidificante, é aquecida no reator através do calor de polimerização. Esse aquecimento é removido da composição de reciclagem em outra parte do ciclo através de um sistema de resfriamento externo ao reator. Geralmente, num processo de leito fluidificado a gás para produzir polímeros, uma corrente gasosa contendo um ou mais monômeros é continuamente ciclada por um leito fluidificado na presença de um catalisador sob condições reativas. A corrente gasosa é retirada do leito fluidificado e reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, o produto polimérico é retirado do reator e monômero fresco é adicionado para substituir o monômero polimerizado. Exemplos de tais processos são descritos nas patentes americanas Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 e 5.668.228.

A pressão do reator num processo de fase gasosa pode variar de 100 psig (700 kPa) a 500 psig (3500 kPa, preferivelmente na faixa de 200 psig (1400 kPa) a 400

psig (2800 kPa), mais preferivelmente na faixa de 250 psig (1700 kPa) a 350 psig (2400 kPa). A temperatura do reator no processo de fase gasosa pode variar de 30 a 120°C, preferivelmente de 60 a 115°C, mais preferivelmente de 70 a 110°C, e o mais preferivelmente de 70 a 95°C.

Um processo de polimerização em pasta geralmente utiliza pressões na faixa de 100 kPa a 5 MPa e temperaturas na faixa de 0 a 120°C. Numa polimerização em pasta, uma suspensão de polímero particulado sólido é formada num diluente de polimerização líquido ao qual são adicionados monômeros e freqüentemente hidrogênio juntamente com catalisador. O diluente é removido de forma intermitente ou contínua do reator onde os componentes voláteis são separados do polímeros e reciclados para o reator. O diluente líquido empregado deve permanecer líquido sob condições de polimerização e ser relativamente inerte. Diluentes preferidos são hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos, preferivelmente propano, n-butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, ciclohexano, ou uma mistura dos mesmos é empregado. Exemplos de processos de polimerização em pasta apropriados para uso na presente invenção são descritos nas patentes americanas Nos. 3.248.179 e 4.613.484.

Exemplos de processos em solução que são adequadamente empregados com as composições catalisadoras da presente invenção são descritos nas patentes americanas Nos. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 e 5.589.555. De forma altamente preferida, o processo em solução é uma polimerização de etileno ou uma copolimerização de etileno/propileno operada de forma contínua ou semi-contínua com alta conversão de etileno, preferivelmente maior que 98 por cento, mais preferivelmente maior que 99,5 por cento de conversão de etileno. As temperaturas típicas para polimerizações em solução são de 70 a 200°C, mais preferivelmente de 100 a 150°C.

Independentemente das condições do processo empregado

(fase gasosa, pastosa ou fase em solução) para se obter os benefícios da presente invenção, a polimerização da presente invenção é desejavelmente conduzida a uma temperatura igual ou superior a 100°C, mais
5 preferivelmente igual ou superior a 110°C, e o mais preferivelmente igual ou superior a 115°C.

Propriedades do Polímero

Os polímeros produzidos através do processo da invenção podem ser utilizados numa ampla variedade de produtos e
10 aplicações para uso final. Os polímeros produzidos através do processo da invenção incluem os polietilenos de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno linear de baixa densidade (copolímeros de etileno/ α -olefina), polipropileno, copolímeros de
15 propileno e etileno e terpolímeros de etileno/propileno/dieno. Polímeros especialmente preferidos são os interpolímeros de propileno/etileno ou propileno/etileno/dieno contendo 65 por cento ou mais, preferivelmente 85 por cento ou mais segmentos de
20 propileno polimerizados e de propileno substancialmente isotáticos.

Os homopolímeros de etileno e os copolímeros com alto teor de etileno formados através do processo da presente invenção possuem uma densidade na faixa de 0,85 g/cc a
25 0,97 g/cc, mais preferivelmente na faixa de 0,86 g/cc a 0,92 g/cc. Desejavelmente, possuem adicionalmente um índice de fusão (I_2) determinado de acordo com ASTM D-1238, Condição E, de 1 a 100 dg/min, preferivelmente de 2 a 10 dg/min. Copolímeros de propileno/etileno preparados
30 de acordo com o processo da presente invenção possuem desejavelmente um ΔH_f (j/g) de 25 a 55, preferivelmente de 29-52. De forma altamente desejável, os polímeros preparados de acordo com a presente invenção são copolímeros de propileno/etileno contendo de 85 a 95 por
35 cento, preferivelmente de 87 a 93 por cento de propileno polimerizado, uma densidade de 0,860 a 0,885, e uma taxa de fluxo de fundido (MFR) determinada de acordo com ASTM

D-1238, Condição L, de 0,1 a 500, preferivelmente de 1,0 a 10.

Tipicamente, os polímeros produzidos através do processo da presente invenção possuem uma distribuição de peso molecular ou índice de polidispersidade (M_w/M_n ou PDI) de 2,0 a 15,0, preferivelmente de 2,0 a 10,0.

"Polidispersidade ampla", "distribuição de peso molecular ampla", "MWD ampla" e termos similares significam um PDI igual ou superior a 3,0, preferivelmente de 3,0 a 8,0. Polímeros para uso em aplicações em fibras e revestimento por extrusão possuem tipicamente uma polidispersidade relativamente ampla. Catalisadores compreendendo um complexo de acordo com a fórmula (I) são especialmente adaptados para o preparo de tais interpolímeros de propileno/etileno tendo uma distribuição de peso molecular ampla para esse uso final.

"Polidispersidade estreita", "distribuição de peso molecular estreita", "MWD estreita" e termos similares significam um PDI inferior a 3,0, preferivelmente de 2,0 a 2,7. Polímeros para uso em aplicações adesivas preferivelmente possuem uma polidispersidade mais estreita. Catalisadores compreendendo um complexo de acordo com a fórmula (I) são especialmente adaptados para o preparo de tais interpolímeros de propileno/etileno com distribuição de peso molecular estreita para esse uso final.

Uma técnica apropriada para determinar a distribuição de peso molecular dos polímeros é a cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando uma unidade cromatográfica a alta temperatura PL-GPC-220 da Polymer Laboratories, equipada com quatro colunas de leito misto linear (Polymer Laboratories (20- μ m de tamanho de partícula). A temperatura do forno é ajustada em 160°C com a zona quente do amostrador automático ajustada em 160°C e a zona morna a 145°C. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno contendo 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. A taxa de escoamento é de 1,0

mililitros/minuto e o tamanho da injeção é de 100 microlitros. Soluções a cerca de 0,2% das amostras são preparadas para injeção dissolvendo-se a amostra em 1,2,4-triclorobenzeno purgado com nitrogênio contendo 200
5 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol por 2,5 horas a 160°C com misturação leve.

O peso molecular é determinado utilizando dez padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita (da Polymer Laboratories, EasiCal PSI variando de 580 a
10 7.500.000 g/mol) em conjunto com seus volumes de eluição. Os pesos moleculares de polipropileno equivalentes são determinados utilizando coeficientes de Mark-Howwink apropriados para polipropileno (J.Appl.Polym.Sci., 19,3763-3782 (1984)) e poliestireno (Macromolecules, 4,
15 507 (1971)) na equação de Mark-Houwink: $\{N\}=KMa$, onde $K_{pp} = 1,90 \times 10^{-4}$, $a_{pp} = 0,725$ e $K_{ps} = 1,26 \times 10^{-4}$, $a_{ps} = 0,702$.

Uma técnica apropriada para medir as propriedades térmicas do polímero é através de calorimetria
20 diferencial exploratória (DSC). Os princípios gerais de medições por DSC e as aplicações de DSC para estudar polímeros cristalinos são descritos em textos padrão tais como E.A.Turi, ed. "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, (1981). Uma técnica adequado
25 para conduzir as análises de DSC é utilizando um dispositivo modelo Q1000 DSC da TA Instruments, Inc. Para calibrar o instrumento, primeiramente é obtida uma linha de referência operando-se a DSC de -90°C a 290°C sem qualquer amostra no recipiente de alumínio da DSC. Então
30 7 gramas de uma amostra fresca de índio é analisada aquecendo-se a amostra até 180° C, resfriando-a até 140°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min; em seguida a amostra é mantida isotermicamente a 140°C por 1 minuto, seguido de aquecimento da amostra de 140°C a 180°C a uma
35 taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e o início da fusão da amostra de índio são determinados e verificados como estando na faixa de 0,5°C de 156,6°C

para o início da fusão e na faixa de 0,5 J/g de 28,71 J/g para o calor de fusão. Em seguida, água deionizada é analisada resfriando-se uma pequena gota de amostra fresca no recipiente da DSC de 25°C a -30°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min. A amostra é retida a -30°C por 2 minutos e aquecida até 30°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O início da fusão é determinado e verificado como estando na faixa de 0,5°C a 0°C.

As amostras são preparadas comprimindo-se o polímero numa película fina a uma temperatura de 190°C. Cerca de 5 a 8mg de amostra de película é pesada e colocada no recipiente DSC. A tampa é fechada por compressão no recipiente para garantir uma atmosfera hermética. O recipiente de amostra é colocado na célula DSC e então aquecido a uma taxa de cerca de 100°C/min a uma temperatura de cerca de 30°C acima da temperatura de fusão. A amostra é mantida nesta temperatura por cerca de 3 minutos e então resfriada a uma taxa de 10°C/min até -40°C, e mantida nessa temperatura por 3 minutos. Em seguida, a amostra é novamente aquecida a uma taxa de 10°C/min até que a fusão esteja completa. As curvas de entalpia resultantes são analisadas quanto à temperatura de pico de fusão, temperaturas de início e de pico de cristalização, calor de fusão, e calor de cristalização.

Os interpolímeros de propileno da presente invenção com etileno e opcionalmente α -olefinas C_{4-20} possuem um ponto de fusão relativamente amplo conforme comprovado pela curva de aquecimento de DSC. Acredita-se que isso se deve à peculiar distribuição de seqüências de polímero de etileno dentro das cadeias poliméricas. Como consequência do fato anteriormente citado, os dados de ponto de fusão, T_m , não são geralmente relatados na presente invenção ou utilizados para descrever propriedades de polímero. A cristalinidade é determinada com base em $\Delta H_f / 165(j/g) \times 100$. Geralmente, um pico de fusão relativamente estreito é observado para interpolímeros de propileno/etileno preparados utilizando-se um catalisador

metalocênico, ao passo que os polímeros de acordo com a invenção possuem uma curva de ponto de fusão relativamente estreita. Descobriu-se que polímeros que possuem um ponto de fusão ampliado são altamente úteis em

5 aplicações que requeiram uma combinação de elasticidade e desempenho a alta temperatura, tal como fibras ou adesivos elastoméricos, por exemplo.

Uma característica da curva DSC de polímeros de propileno/etileno que possuem um ponto de fusão

10 relativamente estreito é que a T_{me} , a temperatura na qual o fusão termina, permanece essencialmente igual e a $T_{máx}$, ou seja, a temperatura de pico de fusão, diminui à medida que a quantidade de etileno no copolímero é aumentada. Uma característica adicional de tais polímeros é que o

15 coeficiente de distorção ("skewness") da curva TREF é geralmente maior que -1,60, mais preferivelmente maior que -1,00.

A determinação de distribuição de extensão de seqüência cristalizável num copolímero pode ser medida através da

20 técnica de fracionamento por eluição e elevação de temperatura (TREF), conforme descrito por L.Wild, et al., Journal of Polymer Science: Polymer, Physics Ed., 20, 441 (1982), Hazlitt, Journal of Applied Polymer Science: Appl.Polym.Symp. 45, 25 (1990) e em outro documento. Uma

25 versão desta técnica de análise de fracionamento por eluição e elevação de temperatura (ATREF) não está relacionada com o isolamento real de frações, mas sim com uma determinação mais precisa da distribuição de peso de frações, sendo especialmente adequada para uso com

30 amostras de pequeno tamanho.

Embora TREF e ATREF sejam originalmente aplicadas à análise de copolímeros de etileno e α -olefinas superiores, elas podem também ser adaptadas para a análise de copolímeros de propileno com etileno (ou α -olefinas superiores).

35 A análise de copolímeros de propileno pode requerer o uso de temperaturas mais elevadas para a dissolução e cristalização de

polipropileno isotático puro, porém a maioria dos produtos de copolimerização de interesse eluem a temperaturas semelhantes, conforme se observa em copolímeros de etileno. A tabela seguinte resume as condições utilizadas para a análise de copolímeros de propileno/etileno.

Parâmetro	Explicação
Tipo e tamanho de coluna	esferas de aço inoxidável com 1,5cc de volume intersticial
Detector de massa	detector infravermelho feixe único a 2920cm^{-1}
Temperatura injeção	150°C
Dispositivo controle de temperatura	forno GC
Solvente	1,2,4-triclorobenzeno
Concentração	0,1 a 0,3% (% em peso)
Taxa de resfriamento 1	140°C a 120°C @ $-6,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Taxa de resfriamento 2	120°C a $44,5^{\circ}\text{C}$ @ $-0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Taxa de resfriamento 3	$44,5^{\circ}\text{C}$ a 20°C @ $-0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Taxa de aquecimento	20°C a 140°C @ $-1,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Taxa aquisição de dados	12/min

Os dados obtidos da análise TREF ou ATREF são expressados como um gráfico normalizado de fração de peso de polímero como uma função da temperatura de eluição. O mecanismo de separação é análogo ao dos copolímeros de etileno, por meio do que o teor molar do componente cristalizável (etileno) é o fator principal que determina a temperatura de eluição. No caso dos copolímeros de propileno, o teor molar de unidades de propileno isotático determina principalmente a temperatura de eluição.

A curva TREF ou ATREF de um copolímero de propileno/etileno homogêneo catalisado com metaloceno é caracterizada por um enfraquecimento ("tailing") gradual a temperaturas de eluição mais baixas em comparação com a agudeza ou declividade da curva a temperaturas de eluição mais elevadas. Uma estatística que reflete esse

tipo de assimetria é o coeficiente de distorção ("skewness"). O coeficiente de distorção, S_{ix} , determinado pela fórmula seguinte, pode ser empregado como uma medida dessa assimetria.

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

- 5 O valor, T_{max} , é definido como a temperatura da maior fração em peso eluindo entre 50 e 90°C na curva ATREF. T_1 e w_1 são a temperatura de eluição e a fração em peso respectivamente de uma fração i^{th} arbitrária na distribuição TREF. As distribuições são normalizadas (a soma de w_i é igual a 100 por cento) em relação à área total da curva eluindo acima de 30°C. Assim, o índice reflete apenas as propriedades do polímero cristalizado e qualquer influência relacionada com polímero não cristalizado (polímero ainda em solução a ou abaixo de 10 30°C) é omitida do cálculo.

15 Alguns dos polímeros de acordo com a invenção com um ponto de fusão relativamente amplo na curva DSC são desejavelmente caracterizados por um coeficiente de distorção ("skewness") maior que -1,6, mais preferivelmente maior que -1,2.

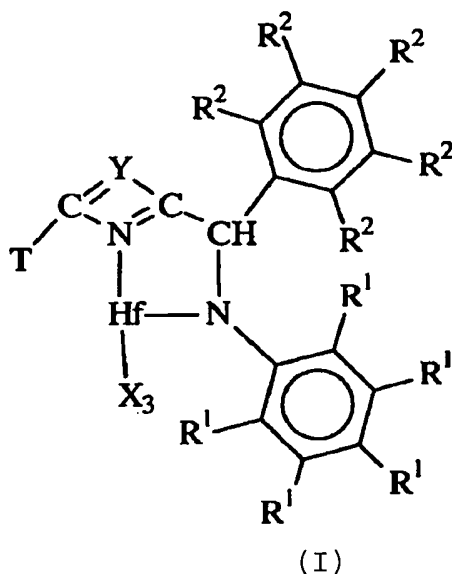
20 A taticidade do polímero, teor de propileno, regio-erros e outras propriedades são determinados através de técnicas NMR padrão. As taticidades (mm) ou (rr) são calculadas com base em meso ou regio-tríades, e podem ser expressadas como relações menores que um ou como 25 porcentagens. A isotaticidade de propileno ao nível de tríade (mm) é determinada a partir de integrais da tríade mm (22,70 - 21,28 ppm), à tríade mr (21,28-20,67ppm) e à tríade rr (20,67-19,74). A isotaticidade mm é determinada 30 dividindo-se a intensidade da tríade mm pela soma das tríades mm, mr e rr. Para interpolímeros contendo etileno a região mr é corrigida subtraindo-se a integral de pico de 37,5-39 ppm. Para copolímeros com outros monômeros que

produzem picos nas regiões das tríades mm, mw e rr, as integrais para essas regiões são corrigidas de forma semelhante, subtraindo-se a intensidade do pico interferente utilizando as técnicas NMR padrão, assim que os picos tiverem sido identificados. Isso pode ser realizado, por exemplo, através da análise de uma série de copolímeros de diversos níveis de incorporação de monômero, por atribuições de literatura, através de marcação isotópica ou outros meios conhecidos no estado da técnica.

Concretizações Específicas

As concretizações a seguir descritas da invenção e suas combinações são especialmente desejáveis e aqui citadas para prover uma descrição detalhada das reivindicações em anexo.

1. Complexo metálico, correspondendo à seguinte fórmula:



onde X independentemente de cada ocorrência é um grupo hidrocarbila, trihidrocarbilsilila ou trihidrocarbilsililhidrocarbila C_{4-20} ; Y é um grupo hidrocarbilenos C_{2-3} de ponte ou derivado substituído do mesmo tendo um total de 2 a 50 átomos, não contando o hidrogênio, que juntamente com $-C-N=C-$ forma um grupo alifático ou aromático cíclico ou policíclico de 5 ou 6 membros; T é um grupo cicloalifático ou aromático contendo um ou

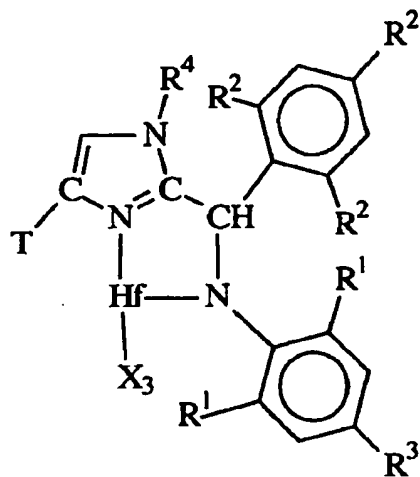
mais anéis;

R^1 independentemente de cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, ou um ligante univalente, poliatômico aniônico, ou dois ou mais grupos R^1 são unidos para
5 assim formar um sistema de anel fundido polivalente;

R^2 independentemente de cada ocorrência é hidrogênio, halogênio ou um ligante univalente, poliatômico aniônico, ou dois ou mais grupos R^2 são unidos para assim formar um sistema de anel fundido polivalente,

10 contanto que o complexo metálico tenha uma solubilidade em metilciclohexano a 20°C (1°C para mais ou para menos) de pelo menos 5 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 7 por cento, ainda mais preferivelmente de pelo menos 10 por cento, e o mais preferivelmente de pelo
15 menos 12 por cento.

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



(II)

onde:

20 R^1 independentemente de cada ocorrência é um grupo alquila C_{3-12} , onde o carbono ligado ao anel de fenila é secundário ou terciário substituído, preferivelmente cada R^1 é isopropila;

R^2 independentemente de cada ocorrência é hidrogênio ou
25 um grupo alquila C_{1-12} , preferivelmente pelo menos um grupo orto- R^2 é metila ou alquila C_{3-12} onde o carbono

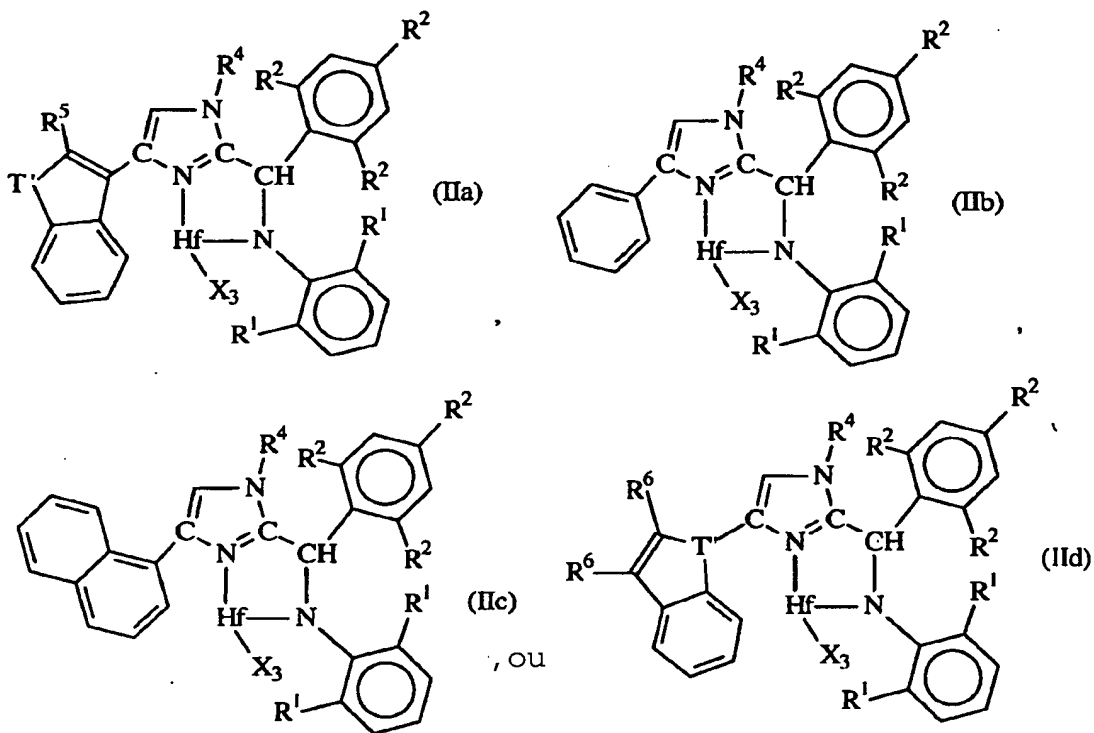
ligado ao anel de fenila é secundário ou terciário substituído;

R^3 é hidrogênio, halo ou R^1 ;

R^4 é hidrogênio, alquila, arila, aralquila, trihidrocarbilsilila, ou trihidrocarbilsililmetila de 1 a 20 carbonos; e

X e T são conforme anteriormente definido para os compostos de fórmula (I).

3. Complexo, de acordo com a concretização 2, correspondendo à seguinte fórmula:



onde:

R^1 independentemente de cada ocorrência é um grupo alquila C_{3-12} , onde o carbono ligado ao anel de fenila é secundário ou terciário substituído; mais preferivelmente cada R^1 é isopropila;

R^2 independentemente de cada ocorrência é hidrogênio ou um grupo alquila C_{1-12} , mais preferivelmente pelo menos um grupo orto- R^2 é metila ou alquila C_{3-12} onde o carbono ligado ao anel de fenila é secundário ou terciário substituído;

R^4 é metila ou isopropila;

R^5 é hidrogênio ou alquila C_{1-6} , o mais preferivelmente etila;

R^6 é hidrogênio, alquila ou cicloalquila C_{1-6} ; ou dois grupos R^6 juntos formam um anel aromático fundido, preferivelmente dois grupos R^6 juntos são um benzo-substituente;

T' é oxigênio, enxofre, ou um grupo nitrogênio ou fósforo substituído com hidrocarbila C_{1-20} ;

T'' é nitrogênio ou fósforo;

X é conforme anteriormente definido com respeito à fórmula (I) e o mais preferivelmente X é n-butila, n-octila ou n-dodecila.

4. Complexo, de acordo com qualquer uma das concretizações 1-3, onde X é n-butila, n-octila ou n-dodecila.

5. Complexo, de acordo com a concretização 3, que é:

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-butyl)háfio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-butyl)háfio,

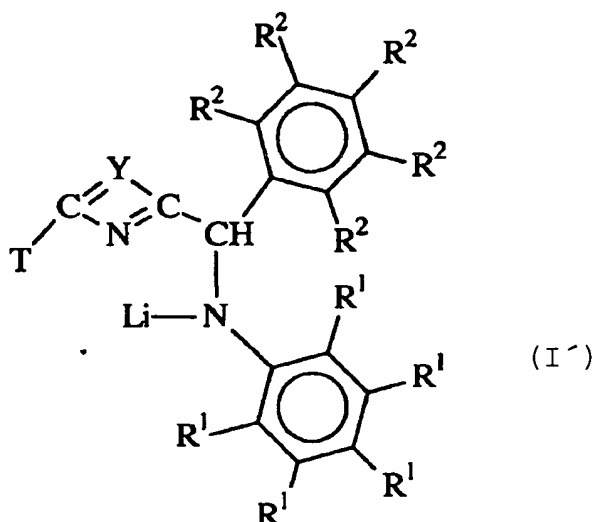
[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-octil)háfio, ou

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-octil)háfio.

6. Complexo, de acordo com qualquer uma das concretizações de 1-4, contendo menos de 100 ppm de subprodutos de sal de magnésio.

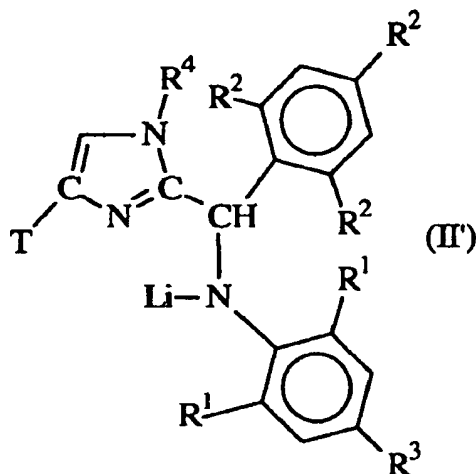
7. Processo para a preparação de um complexo de háfio, de um ligante heterocíclico orgânico, conforme definido

na concretização 1, através da combinação de HfCl_4 com um derivado litiado de um composto heterocíclico, correspondendo à seguinte fórmula:



onde Y, T, R¹ e R² são conforme previamente definido na
5 concretização 1,
seguido da reação com um derivado de brometo de magnésio
ou de cloreto de magnésio de um grupo hidrocarbila,
trihidrocarbilsilila ou trihidrocarbilsililhidrocarbila
tendo de 4 a 20 carbonos, e recuperação do produto de
10 alquilação resultante, o aperfeiçoamento compreendendo
extrair o produto de alquilação dos subprodutos de
magnésio insolúvel da alquilação utilizando um líquido de
hidrocarboneto alifático ou alicíclico e recuperar o
complexo metálico.

15 8. Processo, de acordo com a concretização 7, no qual o
derivado litiado corresponde à fórmula:



onde T, R¹, R² e R³ são conforme definido na concretização 2.

9. Processo, de acordo com a concretização 8, onde o complexo de háfnio é:

- 5 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-butyl)háfnio,
- [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-butyl)háfnio,
- 10 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-octil)háfnio, ou
- 15 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-octil)háfnio.
- 20

10. Processo de polimerização por adição, onde um ou mais monômeros de olefina são contatados com uma composição catalisadora sob condições de polimerização, sendo que a composição catalisadora compreende um complexo metálico, conforme definido em qualquer uma das concretizações 1-4 e um cocatalisador.

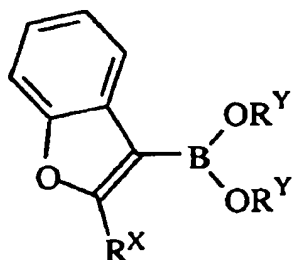
25

11. Processo, de acordo com a concretização 10, sendo este um processo de polimerização em solução.

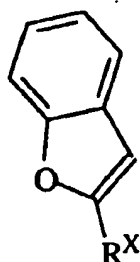
12. Processo, de acordo com a concretização 11, onde o propileno e o etileno são copolimerizados, ou propileno, etileno e um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etilideno norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-butenos serem

35 copolimerizados a uma temperatura de 100 a 150°C, uma pressão de 100 kPa a 10 MPa, e uma pressão parcial de hidrogênio de 25 a 500 kPa.

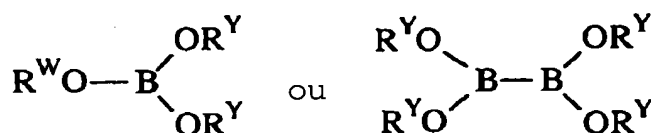
13. Processo de polimerização por adição, onde um ou mais monômeros de olefina são contatados com uma composição catalisadora sob condições de polimerização, sendo que a composição catalisadora compreende um complexo metálico, conforme definido na concretização 5 e um cocatalisador.
14. Processo, de acordo com a concretização 13, sendo este um processo de polimerização em solução.
15. Processo, de acordo com a concretização 14, onde o propileno e o etileno são copolimerizados, ou propileno, etileno e um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etileno norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-buteno são copolimerizados a uma temperatura de 100 a 150°C, uma pressão de 100 kPa a 10 MPa, e uma pressão parcial de hidrogênio de 25 a 500 kPa.
16. Processo para a bromação seletiva de um 2-(alquil C₁₋₄)benzofurano para formar 3-bromo-2-alquilbenzofurano com alta pureza, dito processo compreendendo contatar um 2-(alquil C₁₋₄)benzofurano com menos de 1,2 equivalentes de bromo num solvente aprótico, polar não halogenado a uma temperatura maior que -5°C, e recuperar o produto de reação bromado.
17. Processo, de acordo com a concretização 16, conduzido a uma temperatura de 0 a 20°C.
18. Processo, de acordo com a concretização 16, no qual o solvente compreende um alquil éster de um ácido carboxílico alifático ou aromático tendo um total de até 12 carbonos.
19. Processo, de acordo com a concretização 18, onde o solvente é acetato de etila.
20. Processo para preparar um éster borato de benzofuran-3-ila 2-substituído estável, correspondendo à fórmula:



dito processo compreendendo contatar o 3-bromo-2-substituído-benzofurano correspondendo à fórmula:



com um alquil lítio C_{1-4} a uma temperatura inferior a -60°C para formar 3-lítio-2-substituído-benzofurano, contatar o 3-lítio-2-substituído-benzofurano a uma temperatura inferior a -60°C com um éster borato correspondendo à fórmula:



e recuperar o produto de éster borato resultante, onde,

10 R^{W} é um alquila C_{1-4} ;

R^{X} é um hidrocarbila ou halohidrocarbila C_{1-10} ; e

R^{Y} independentemente de cada ocorrência é hidrocarbila, halohidrocarbila ou trialquilsililhidrocarbila C_{1-10} ou 2 grupos R^{Y} juntos são um hidrocarbilenos divalente de até 20 carbonos.

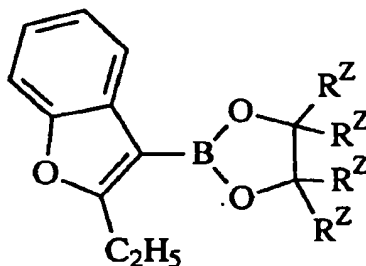
21. Processo, de acordo com a concretização 20, sendo que o éster cíclico de boronato de isopropila é um pinacolato boronato de isopropila.

22. Processo, de acordo com a concretização 20, onde o alquil-lítio é t-butil-lítio, s-butil-lítio ou n-butil-lítio.

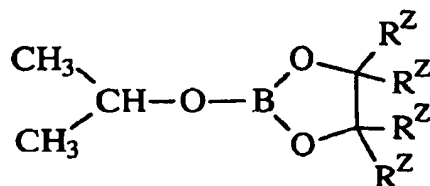
23. Processo, de acordo com a concretização 21, onde o

pinacolato boronato de isopropila é adicionado a uma solução de dietil éter do 3-bromo-2-etilbenzofurano metalado a uma temperatura de -75 a -100°C.

24. Processo, de acordo com a concretização 20, para o
5 preparo de um éster boronato cíclico de 2-etilbenzofuran-3-ila correspondendo à fórmula:



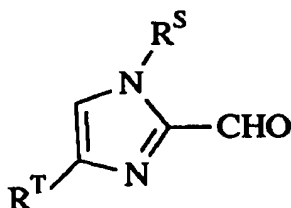
- compreendendo contatar 3-bromo-2-etilbenzofurano com n-butil-lítio a uma temperatura inferior a -75°C para formar 3-lítio-2-etilbenzofurano, contatar o 3-lítio-2-etilbenzofurano a uma temperatura inferior a -75°C com um
10 boronato éster cíclico de isopropila correspondendo à fórmula:



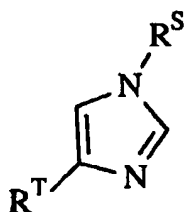
- onde R^Z independentemente de cada ocorrência é hidrogênio ou alquila C₁₋₄,
15 e recuperar o boronato éster cíclico resultante.

25. Processo, de acordo com a concretização 24, onde o boronato éster cíclico de 2-etilbenzofuran-3-ila é recuperado através de extração com acetato de etila.

26. Processo para preparar um 2-formilimidazol correspondendo à fórmula:
20



compreendendo contatar quantidades aproximadamente equimolares de um imidazol correspondendo à fórmula:



com um lítio(di(alquil C₁₋₄)amida a uma temperatura inferior a 10°C, preferivelmente inferior a 0°C, o mais preferivelmente inferior a -25°C, para formar o derivado 2-litiado, separar o produto resultante e contatá-lo numa

5 quantidade aproximadamente equimolar com dimetilformamida a uma temperatura inferior a -75°C e recuperar o produto resultante, onde

R^S é alquila C₁₋₄; e

R^T é halo ou alquila C₁₋₄.

10 27. Processo, de acordo com a concretização 26, onde R^S é metila, R^T é bromo, e a reação é conduzida num solvente orgânico compreendendo um éter alifático a -80°C.

EXEMPLOS

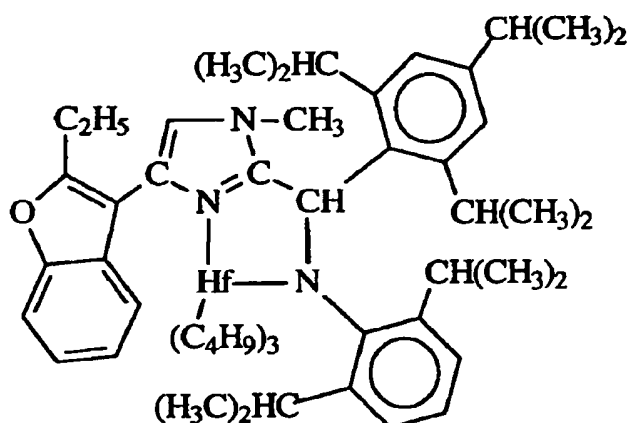
A invenção é também ilustrada pelos exemplos a seguir que
15 não devem ser considerados como restringindo a presente invenção. O habilitado na técnica apreciará que a invenção aqui descrita pode ser praticada na ausência de qualquer componente que não tenha sido especificamente descrito.

20 O termo "da noite para o dia", se utilizado, refere-se a um período de aproximadamente 16-18 horas, os termos "temperatura ambiente"(room temperature) e "temperatura ambiente" (ambient temperature) refere-se a temperaturas de 20-25°C, e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma
25 mistura obtida comercialmente de hidrocarbonetos alifáticos C₆₋₉ disponíveis no mercado sob o nome comercial de Isopar E® da Exxon Mobil Chemicals, Inc. Caso o nome de algum composto aqui citado não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação
30 estrutural deverá prevalecer. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de identificação/triagem foram conduzidos

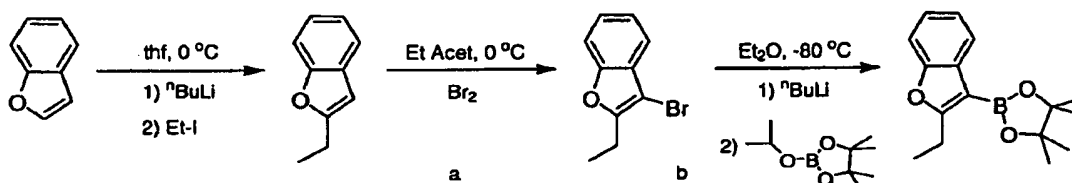
numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados eram de grau HPLC e foram secados antes do uso.

Exemplo 1

- 5 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3,4-diil-k-C⁴)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²]tri(n-butyl)háfio



- 10 O esquema seguinte é utilizado para o preparo de 3-pinacolato boronato-2-etilbenzofurano:



- a). A um frasco de 250ml equipado com agitação magnética adicionou-se 100 mL de dietil éter e 2-etilbenzofurano (20,00g, 136,8 mmol). O frasco de reação é resfriado até 0°C e bromo (8,40 mL, 164,2 mmol) é adicionado a um funil de adição contendo 50ml de acetato de etila. A mistura é adicionada em gotas ao reator enquanto a temperatura é mantida a 0°C. O funil de adição é lavado com mais 20ml de acetato de etila. A mistura resultante é agitada por 2 horas e a temperatura mantida a 0°C. A reação é rapidamente resfriada com 50ml de água. O conteúdo do reator é então transferido para um funil separador de 1L e lavado com 2x50ml de água. As camadas orgânicas são combinadas e lavadas com 200 ml de uma solução saturada de tiossulfato de sódio. As camadas são separadas e a

camada orgânica secada sobre MgSO_4 para dar uma solução de cor âmbar. O solvente é removido em vácuo para dar o produto 3-bromo-2-etilbenzofurano, na forma de um líquido amarelo pálido que é utilizado sem purificação adicional (rendimento: 271,g, 88 por cento).

b). A um frasco de 500ml equipado com agitação magnética adicionou-se 200ml de dietil éter e 3-bromo-2-etilbenzofurano (50,0g, 223 mmol). O frasco de reação é purgado com nitrogênio e então resfriado até -78°C . nBuLi (146 ml, 234 mmol) é então adicionado em gotas através de um funil de adição. A reação é mantida a -78°C durante toda a adição de nBuLi e então agitada por 1 hora. O pinacolato boronato de isopropila (945,8g, 245 mmol) é então adicionado ao funil de adição e adicionado em gotas à mistura de reação. A mistura é agitada a -78°C por 1,5 h. A banho de resfriamento é então removido e a mistura deixada amornar gradualmente até atingir temperatura ambiente. A reação é rapidamente resfriada com 200ml de água. O conteúdo do reator é então transferido para um funil separador de 1L e extraído com 4x50ml de acetato de etila. As camadas orgânicas são combinadas e o solvente removido em vácuo. o produto é redissolvido em cloreto de metileno e extraído com uma solução aquosa de NaOH para remover os subprodutos fenólicos. A camada orgânica é então secada sobre MgSO_4 para dar uma solução amarela. O solvente é removido em vácuo para dar 50,06g de 3-pinacolato boronato-2-etilbenzofurano na forma de um líquido amarelo pálido (rendimento: 82,2 por cento, pureza através GC/MS: 96 por cento).

c). A um frasco de três bocas com capacidade para 500ml, seco e purgado com N_2 e equipado com uma haste de agitação adicionou-se 200ml de dietil éter seco e 4-bromo-N-metilimidazol (50,0g, 311 mmol). O frasco é então resfriado até -10°C com um banho de acetona/gelo. Uma solução 2,0M de heptano/THF/etilbenzeno de lítio diisopropilamida (171ml, 342 mmol) é então adicionada através de seringa e a temperatura de reação é ao mesmo

tempo mantida a 0°C ou menor. Após 1 hora, dimetilformamida (DMF) (36,1 mL, 466 mmol) é adicionada em gotas durante 5 minutos). A mistura de reação é deixada agitar por 45 minutos a uma temperatura igual ou inferior a 5°C e então rapidamente resfriada com solução aquosa saturada de ácido cítrico. A mistura resultante é vigorosamente agitada até que as duas fases se separem. A camada orgânica é recuperada e lavada (3x200 ml) com água. O solvente é removido em vácuo para dar o produto desejado, 2-formil-4-bromo-(1)N-metilimidazol, na forma de um sólido cristalino castanho (rendimento: 55,7g, 95 por cento, 86 por cento de pureza através de GC). A purificação adicional pode ser obtida através de eluição em alumina utilizando solvente cloreto de metileno.

d). 3-pinacolato boronato-2-etilbenzofurano (61,6g, 226 mmol), Na₂CO₃ (40,0g, 378 mmol) e 2-formil-4-bromo-(1)N-metilimidazol (28,4g, 151mmol) são adicionados a um frasco de 3L equipado com agitação mecânica contendo uma solução de água degasificada (600 ml) e dimetil éter (600 ml). No interior de uma caixa seca, 1,41g de tetracistrifenilfosfino-paládio(0) é dissolvido em 40 ml de tolueno anidro degasificado. A solução de tolueno Pd é removida da caixa seca e carregada no reator através de seringa sob manta de N₂. A solução bifásica é vigorosamente agitada e aquecida até 73°C por 14 horas. Quando do resfriamento até temperatura ambiente, a fase orgânica é separada. A camada aquosa é lavada duas vezes com 150 ml de acetato de etila. Todas as fases orgânicas são combinadas e o solvente removido em vácuo para dar um óleo. A recristalização de hexano dá o produto 4-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-formil-(1)N-metilimidazol, na forma de um sólido castanho (rendimento: 25,6g, 66,8 por cento).

e). Um frasco de fundo redondo, de 1 boca, seco e com capacidade para 250ml é carregado com uma solução de (59,9g, 236 mmol) 4-(2-etilbenzofuran)-2-formil-(1)-N-metilimidazol e 2,6-diisopropilanilina (41,8g, 236 mmol)

em 50ml de tolueno anidro. Uma quantidade catalítica (10mg) de ácido p-toluenossulfônico é adicionada ao frasco de reação. O reator é equipado com um captador Dean Stark, com um condensador e um alojamento de termopar. A mistura é aquecida até 110°C sob N₂ por 12 horas. O solvente é então removido em vácuo para dar 103g do produto 2-(2,6-diisopropilfenil)imino-4-3(2-
 5 etilbenzofuran)-(1)N-metilimidazol, na forma de um sólido castanho. Esse material é secado sob alto vácuo, lavado com hexano, e então recristalizado de hexano (rendimento: 68g, 69,7 por cento).

¹H NMR (CDCl₃) δ 1,2 9d, 12H), 1,5 (t, 3H), 3,0 (septeto, 2H), 3,15 (q, 2H) 4,2 (s, 3H), 7,2 (m, 3H), 7,35 (m, 2H), 7,6 (d, 2H), 7,85 9d, 2H).
 15 GC/MS 413 (M+), 398, 370, 227, 211, 186, 170, 155, 144, 128, 115, 103.

f). Um frasco de três bocas de 2L, equipado com agitador magnético e difusor de N₂ é carregado com 2-(2,6-diisopropilfenil)imino-4-(2-etilbenzofuran)-(1)-N-
 20 metilimidazol (122g, 296 mmol) e 700ml de tolueno anidro, degasificado. A solução é resfriada a -40° C após o que uma solução de 2,4,6-triisopropilfenil lítio (127g, 606 mmol) dissolvida em dietil éter é adicionada em gotas durante 30 minutos. A solução é então aquecida até
 25 temperatura ambiente por 1 hora e deixada agitar à temperatura ambiente por mais 1 hora. A reação é então rapidamente resfriada com 300ml de água e 50ml de cloreto de amônio. A camada orgânica é separada e lavada três vezes com alíquotas de 100ml de água. Todas as camadas
 30 orgânicas são combinadas e o solvente removido em vácuo para dar 200g de um sólido bruto. As impurezas sólidas são precipitadas de hexanos e removidas por filtração. Os licores-mãe são reconcentrados e o material recristalizado de hexanos para dar 82,0g do produto, 2-
 35 (1)-N-metil imidazolmetanamina, N-[2,6-bis(1-isopropil)fenil]-α-[2,4,6-(triisopropil)fenil]4-3(2-
 etilbenzofurano), na forma de um sólido amarelo pálido. A

separação cromatográfica dá 7,0g adicionais de p
roduto (rendimento: 89,0g, 48,7 por cento).

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

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

g). 2-(1N-metil imidazolmetanamina, N-[2,6-bis(1-
isopropil)fenil]- α [2,4,6-(triisopropil)fenil]4-3(2-
etilbenzofurano) (0,81 mmol dissolvidos em 20ml de
tolueno) é carregado num frasco de vidro. A essa solução
adiciona-se 0,81 mmol de n-BuLi (solução 2,50M em
hexanos) através de seringa. Essa solução é agitada por
30 minutos e o tolueno removido utilizando um sistema de
vácuo conectado à caixa seca. Hexano é adicionado e
removido por vácuo, adicionado novamente, e a pasta
resultante filtrada para dar o sal de lítio na forma de
um sólido branco 90,20g, 0,32 mmol; 40 por cento). Uma
jarra de vidro é então carregada com o sólido branco
dissolvido em 30ml de tolueno. A essa solução adiciona-se
0,32 mmol de HfCl_4 sólido. O frasco é capeado com um
condensador de refluxo refrigerado a ar e a mistura
aquecida até refluxo por cerca de 4 horas. Após o
resfriamento, 1,12 mmol de BuMgCl (3,5 equivalentes,
solução 2,0M em dietil éter) são adicionados por seringa
e a mistura resultante agitada da noite para o dia à
temperatura ambiente. O solvente é removido da mistura de
reação por vácuo. Tolueno (30 ml) é adicionado ao resíduo
e a mistura filtrada, o resíduo lavado com tolueno
adicional (30 ml). O solvente é removido por vácuo das
soluções combinadas de tolueno e hexano é adicionado e
então removido por vácuo. Esse processo é repetido mais
uma vez para dar o produto trialquilado,
[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-
metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-

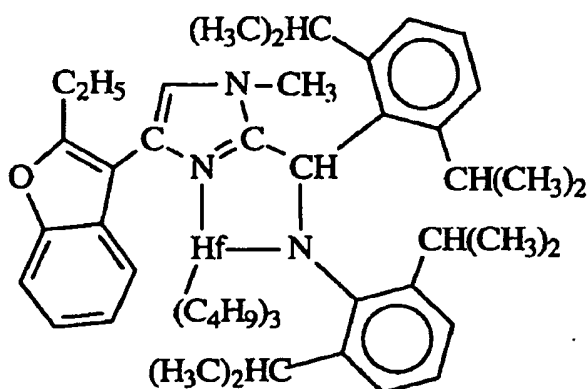
metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2]tri(n-butyl)háfio, na forma de um sólido vítreo branco. A solubilidade do complexo em metilciclohexano medida a 20°C ou mais é maior que 5 por cento.

- 5 ^1H NMR (C_6D_6): δ 7,62 (d, $J=8Hz$, 1H), 7,42 (d, $J=8 Hz$, 1H), 7,25-7,00 (multipletos, 6H), 6,93 (d, $J=2Hz$, 1H), 6,22 (s, 1H), 5,84 (s, 1H), 3,95 (septeto, $J=7Hz$, 1H), 3,71 (septeto, $J=7Hz$, 1H), 3,60 (septeto, $J=7Hz$, 1H), 2,89 (septeto, $J=7Hz$, 1H), 2,85 (q, $J=8Hz$, 2H), 2,72 (septeto, $J=7Hz$, 1H), 2,32 (s, 3H), 2,0-0,8 (multipletos, prótons de cadeia alquila), 1,55 (d, $J=7Hz$, 3H), 1,54 (d, $J=7Hz$, 3H), 1,41 (d, $J=7Hz$, 3H), 1,40 (d, $J=7Hz$, 3H), 1,18 (d, $J=7Hz$, 3H), 1,17 (d, $J=7Hz$, 3H), 1,05 (d, $J=7Hz$, 3H), 0,90 (t, $J=7Hz$, 9H), 0,76 (t, $J=7Hz$, 3H), 0,72 (d, $J=7Hz$, 3H), 0,52 (d, $J=7Hz$, 3H), 0,20 (d, $J=7Hz$, 3H).
- 10
- 15

O complexo metálico pode ser convertido no derivado de dibutila orto-metalado aquecendo-se em solução de tolueno a 50°C da noite para o dia.

Exemplo 2

- 20 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- κC^4)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2]tri(n-butyl)háfio.



- 25 As condições de reação do Exemplo 1 são substancialmente repetidas com exceção de que na etapa f), 2,6-diisopropilfenil lítio é substituído com 2,4,6-triisopropilfenil lítio. Mais especialmente, um frasco de vidro é carregado com 0,78mmol de 2-(2,6-

diisopropilfenil)imino-4-(2-etilbenzofuran) - (1)N-metilimidazol dissolvido em 20ml de tolueno. Essa solução é resfriada até -35°C . A essa solução adicionou-se 0,78 mmol de n-BuLi (solução 2,5M em hexanos) por seringa e imediatamente após adição o tolueno foi removido sob vácuo. Hexano é adicionado e removido por vácuo e então novamente adicionado e a pasta resultante filtrada para dar 0,21g, 0,35 mmol; 44 por cento do sal de lítio do ligante livre na forma de um sólido branco. O sólido é colocado num frasco de vidro e dissolvido em 30 ml de tolueno. A essa solução adicionou-se 0,35 mmol de HfCl_4 sólido. O frasco é adaptado a um condensador de refluxo refrigerado a ar e a mistura aquecida até refluxo por 4 horas. Após o resfriamento, 1,23 mmol de BuMgCl (3,5 equivalentes, solução 2,0M em dietil éter) são adicionados por seringa e a mistura resultante agitada da noite para o dia à temperatura ambiente. O solvente (tolueno e dietil éter) é removido da mistura de reação por vácuo. Hexano (30 ml) é adicionado ao resíduo, e então removido por filtração, e os sólidos novamente lavados com hexano adicional (30 ml). O produto sólido vítreo branco é recuperado dos extratos de hexano combinado e convertidos em derivado dibutílico mediante aquecimento em solução de benzeno a 50°C da noite para o dia.

A solubilidade do complexo em metilciclohexano medida a 20°C é superior a 5 por cento.

^1H NMR (C_6D_6): δ 7,61 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7,43 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7,25-7,05 (multipletos, 7H), 6,94 (dd, $J=2,7\text{Hz}$, 1H), 6,22 (s, 1H), 5,84 (s, 1H), 3,96 (septeto, $J=7\text{Hz}$, 1H), 3,75 (septeto, $J=7\text{Hz}$, 1H), 3,59 (septeto, $J=7\text{Hz}$, 1H), 2,86 (multipletos, 3H), 2,26 (s, 3H), 2,0-1,15 (multipletos, prótons de metileno de cadeia alquila), 1,55 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 1,51 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 1,41 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H), 1,02 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 0,91 (t, $J=7\text{Hz}$, 9H), 0,75 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 0,72 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 0,71 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 0,52 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H), 0,27 (d, $J=7\text{Hz}$, 3H).

Os complexos metálicos podem ser convertidos no derivado dibutílico orto-metalado mediante aquecimento em solução de tolueno a 50°C da noite para o dia.

Homopolimerizações de Propileno em Reator de Batelada

5 As polimerizações são conduzidas num reator de batelada tipo autoclave em aço inoxidável, computadorizado, agitado e encamisado. O fundo do reator é adaptado com uma válvula de descarga cujo fundo é provido de orifícios grandes, que descarregam o conteúdo do reator para um
10 recipiente de 6L em aço inoxidável. O recipiente é descarregado para um tanque de descarga de 30 galões, sendo que tanto o recipiente como o tanque são purgados com nitrogênio. Todos os compostos químicos utilizados para a polimerização ou composição do catalisador são
15 passados por colunas de purificação, para remover quaisquer impurezas. O propileno e os solventes são passados por 2 colunas, a primeira contendo alumina, a segunda contendo um reagente purificador (Q5TM da Englehardt Corporation). Gases de nitrogênio e hidrogênio
20 são passados por uma coluna simples contendo reagente Q5TM.

A autoclave é resfriada até 50°C antes da carga. É carregada com 667g de alcanos mistos, hidrogênio (utilizando um tanque de granulação de 50ml calibrado e
25 uma pressão diferencial no tanque de granulação de 0,41 MPa), seguido de 286g de propileno utilizando um fluxômetro de micro-movimento. O reator é então trazido para 90°C antes da adição de composição catalisadora.

O complexo metálico (catalisador) é empregado na forma de uma solução de 0,20mM em tolueno (operação 1), na
30 forma de 75,0 mg dissolvidos em 675 mg de metilciclohexano (operação 2) ou na forma de 75,0mg dissolvidos numa mistura de 659mg de metilciclohexano e 19,0 µl de uma solução 1,00M de trietilalumínio em hexano
35 (operação 3). As soluções de compelxo metálico e as soluções em tolueno de ativador e componente terciário são manuseadas numa caixa de luvas inerte, misturadas num

frasco, aspiradas para uma seringa e transferidas por pressão para o tanque de granulação de catalisador. Em seguida, procede-se a 3 lavagens de tolueno, 5ml cada. O cocatalisador utilizado é um borato de alquilamônio de cadeia longa com estequiometria aproximada igual à do tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amônio (MDB). O componente terciário utilizado é o metilalumoxano modificado com tri(isopropil)alumínio (PMAO-IPTM, da Akzo Nobel, Inc.) numa razão molar (complexo metálico:cocatalisador:componente terciário) de 1:1.2:30. O tanque de granulação é pressurizado com N₂ até 0,6 MPa acima da pressão do reator e os conteúdos são rapidamente soprados para o interior do reator. A exotermia da reação e a queda de pressão são monitoradas durante todo o tempo de operação do reator.

Após 10 minutos de polimerização, o agitador é paralizado, a pressão do reator aumentada para 3,4 MPa com N₂ e a válvula de fundo aberta para descarregar o conteúdo do reator no recipiente de coleta. Os conteúdos são despejados em bandejas e colocados numa coifa de laboratório (capela) onde o solvente é evaporado da noite para o dia. As bandejas são então transferidas para um forno a vácuo, onde são aquecidas até 145°C sob vácuo para remover qualquer solvente residual. Após as bandejas serem resfriadas até temperatura ambiente, os polímeros são quantificados e analisados. Os resultados estão contidos na Tabela 1 e demonstram a atividade mais alta (maior elevação na temperatura) e a preparação de produtos poliméricos com peso molecular muito mais altos utilizando o complexo metálico da presente invenção.

Tabela 1

Opera- ção	Cat. (μm)	ΔT °C	Δ pressão kPa	Rend. g	Efic. kg polim/g Hf	Tm °C	Mw	Mw/ Mn
A*	A ¹ (1)	0,98	125	14,2	80	152,3	363.000	3,33
1	Ex.1 (0,7)**	5,91	313	26,6	213	152,3	606.000	3,93
2	Ex.2 (0,7)**	7,39	380	42,1	659	153,4	648.000	1,69

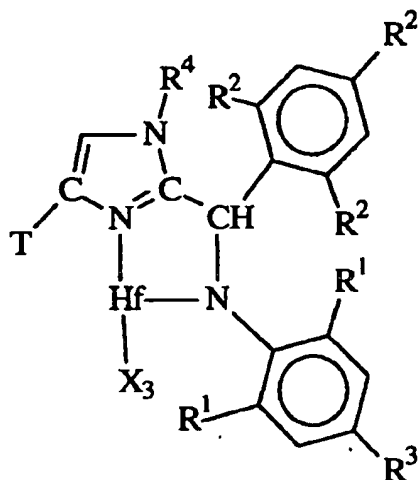
* comparativo, não é exemplo da invenção

¹ [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2-(1-metiletil)fenil]

5 -6-(1,2-naftalendiil-k-C²)-2-piridinometanaminato(2-)-
 κN^1 , κN^2]dimetil, háfnio

** alguma orto-metalização pode ocorrer *in situ*.

caracterizado pelo fato de apresentar a fórmula:



(II)

onde:

R^1 independentemente de cada ocorrência é um grupo
5 alquila C_{3-12} , onde o carbono ligado ao anel de fenila é
secundário ou terciário substituído;

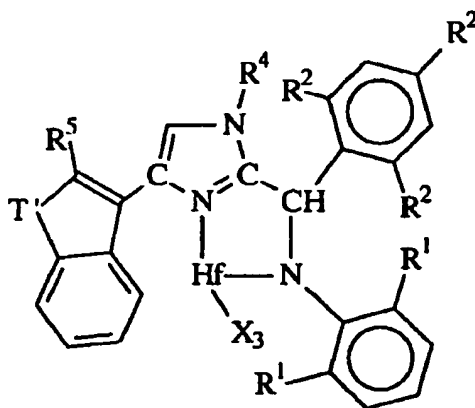
R^2 independentemente de cada ocorrência é hidrogênio ou
um grupo alquila C_{1-12} ;

R^3 é hidrogênio, halo ou R^1 ;

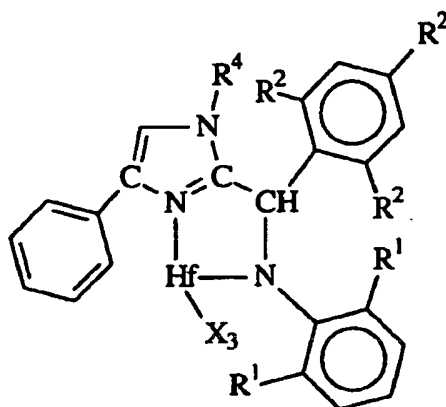
10 R^4 é hidrogênio, alquila, arila, aralquila,
trihidrocarbilsilila, ou trihidrocarbilsililmetila de 1 a
20 carbonos; e

X e T são conforme anteriormente definido para os
compostos de fórmula (I).

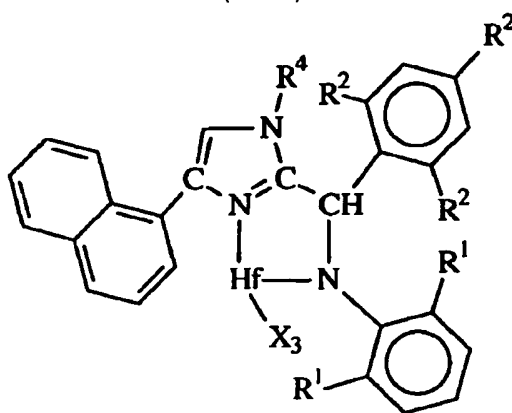
15 3. Complexo, de acordo com a reivindicação 2,
caracterizado pelo fato de apresentar a seguinte fórmula:



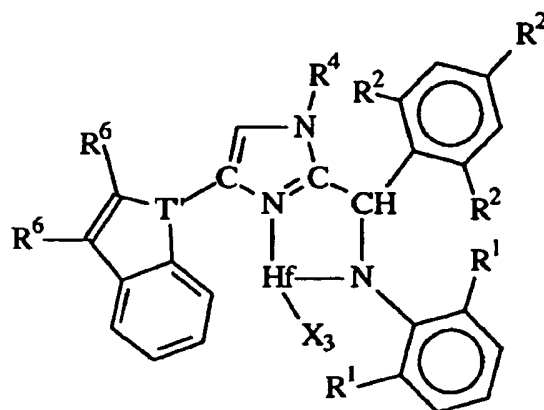
(IIa)



(IIb)



(IIc), ou



(IIId)

onde:

- 5 R¹ independentemente de cada ocorrência é um grupo alquila C₃₋₁₂, onde o carbono ligado ao anel de fenila é secundário ou terciário substituído;
- R² independentemente de cada ocorrência é hidrogênio ou um grupo alquila C₁₋₁₂;
- 10 R⁴ é metila ou isopropila;
- R⁵ é hidrogênio ou alquila C₁₋₆;

R^6 é hidrogênio, alquila ou cicloalquila C_{1-6} ; ou dois grupos R^6 juntos formam um anel aromático fundido;

T' é oxigênio, enxofre, ou um grupo nitrogênio ou fósforo substituído com hidrocarbila C_{1-20} ;

5 T'' é nitrogênio ou fósforo;

X é conforme anteriormente definido com respeito à fórmula (I).

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

5. Complexo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de ser

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-butyl)háfênio,

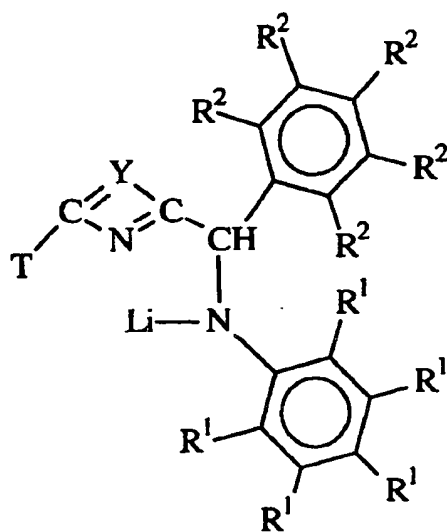
[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-butyl)háfênio,

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-octil)háfênio, ou

25 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κN^1 , κN^2)]tri(n-octil)háfênio.

6. Complexo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1-4, caracterizado pelo fato de conter menos de 100 ppm de subprodutos de sal de magnésio.

7. Processo para a preparação de um complexo de háfênio, de um ligante heterocíclico orgânico, conforme definido na reivindicação 1, através da combinação de $HfCl_4$ com um derivado litiado de um composto heterocíclico, caracterizado pelo fato de apresentar a seguinte fórmula:

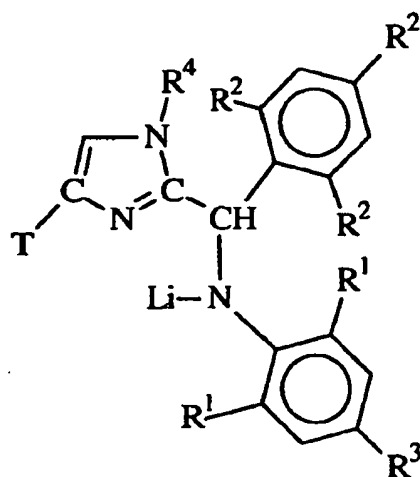


(I')

onde Y, T, R¹ e R² são conforme definido na reivindicação 1,

seguido da reação com um derivado de brometo de magnésio
 5 ou de cloreto de magnésio de um grupo hidrocarbila,
 trihidrocarbilsilila ou trihidrocarbilsililhidrocarbila
 tendo de 4 a 20 carbonos, e recuperação do produto de
 alquilação resultante, o aperfeiçoamento compreendendo
 extrair o produto de alquilação dos subprodutos de
 10 magnésio insolúvel da alquilação utilizando um líquido de
 hidrocarboneto alifático ou alicíclico e recuperar o
 complexo metálico.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7,
caracterizado pelo fato de o derivado litiado
 15 corresponder à fórmula:



(II')

onde T, R¹, R² e R³ são conforme definido na reivindicação 2.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o complexo de háfnio ser:

- 5 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²)]tri(n-butyl)háfnio,
- [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²)]tri(n-butyl)háfnio,
- 10 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,4,6-tri(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²)]tri(n-octil)háfnio, ou
- 15 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il)-2-(N'-metil(imidazol-2-il)metanaminato(2-)- κ N¹, κ N²)]tri(n-octil)háfnio.
- 20

10. Processo de polimerização por adição, onde um ou mais monômeros de olefina são contatados com uma composição catalisadora sob condições de polimerização, caracterizado pelo fato de a composição catalisadora

25 compreender um complexo metálico, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1-4 e um cocatalisador.

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

30 12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o propileno e o etileno serem copolimerizados, ou propileno, etileno e um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etilideno

35 norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-butenos serem copolimerizados a uma temperatura de 100 a 150°C, uma pressão de 100 kPa a 10 MPa, e uma pressão

parcial de hidrogênio de 25 a 500 kPa.

13. Processo de polimerização por adição, onde um ou mais monômeros olefínicos são contatados com uma composição catalisadora sob condições de polimerização, caracterizado pelo fato de a composição catalisadora compreender um complexo metálico, conforme definido na reivindicação 5 e um cocatalisador.

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

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o propileno e o etileno serem copolimerizados, ou propileno, etileno e um ou mais monômeros selecionados do grupo consistindo de 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, norborneno, etileno norborneno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e 1-butenos serem copolimerizados a uma temperatura de 100 a 150°C, uma pressão de 100 kPa a 10 MPa, e uma pressão parcial de hidrogênio de 25 a 500 kPa.

16. Processo para a bromação seletiva, de um 2-(alquil C₁₋₄)benzofurano para formar 3-bromo-2-alquilbenzofurano com alta pureza, caracterizado pelo fato de compreender contatar um 2-(alquil C₁₋₄)benzofurano com menos de 1,2 equivalentes de bromo num solvente aprótico, polar não halogenado a uma temperatura maior que -5°C, e recuperar o produto de reação bromado.

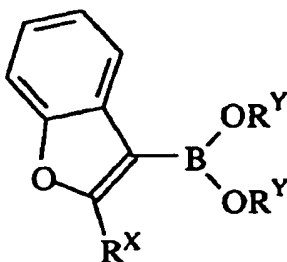
17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de ser conduzido a uma temperatura de 0 a 20°C.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de o solvente compreender um alquil éster de um ácido carboxílico alifático ou aromático tendo um total de até 12 carbonos.

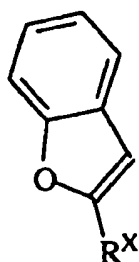
19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de o solvente ser acetato de etila.

20. Processo para preparar um éster borato de benzofuran-

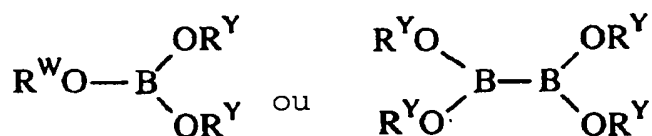
3-ila 2-substituído estável, correspondendo à fórmula:



caracterizado pelo fato de compreender contatar o 3-bromo-2-substituído-benzofurano correspondendo à fórmula:



com um alquil lítio C_{1-4} a uma temperatura inferior a -
 5 $60^{\circ}C$ para formar 3-lítio-2-substituído-benzofurano, contatar o 3-lítio-2-substituído-benzofurano a uma temperatura inferior a $-60^{\circ}C$ com um éster borato correspondendo à fórmula:



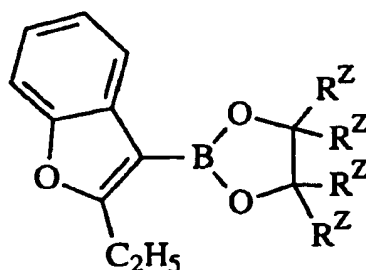
e recuperar o produto de éster borato resultante, onde,
 10 R^W é um alquila C_{1-4} ;
 R^X é um hidrocarbila ou halohidrocarbila C_{1-10} ; e
 R^Y independentemente de cada ocorrência é hidrocarbila, halohidrocarbila ou trialquilsililhidrocarbila C_{1-10} ou 2 grupos R^Y juntos são um hidrocarbilenos divalente de até
 15 20 carbonos.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de o éster cíclico de boronato de isopropila ser um pinacolato boronato de isopropila.

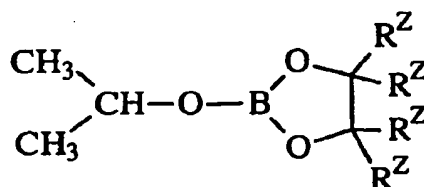
22. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de o alquil-lítio ser t-butil-lítio, s-butil-lítio ou n-butil-lítio.
 20

23. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de o pinacolato boronato de isopropila ser adicionado a uma solução de dietil éter do 3-bromo-2-etilbenzofurano metalado a uma temperatura de -
5 75 a -100°C.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 20, para o preparo de um éster boronato cíclico de 2-etilbenzofuran-3-ila correspondendo à fórmula:



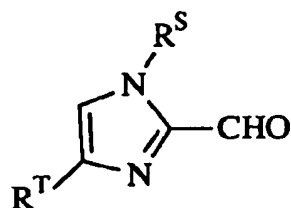
caracterizado pelo fato de compreender contatar 3-bromo-
10 2-etilbenzofurano com n-butil-lítio a uma temperatura inferior a -75°C para formar 3-lítio-2-etilbenzofurano, contatar o 3-lítio-2-etilbenzofurano a uma temperatura inferior a -75°C com um boronato éster cíclico de isopropila correspondendo à fórmula:



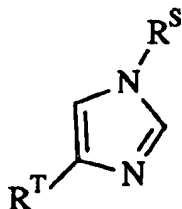
15 onde R^Z independentemente de cada ocorrência é hidrogênio ou alquila C_{1-4} , e recuperar o boronato éster cíclico resultante.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de o boronato éster cíclico de 2-etilbenzofuran-3-ila ser recuperado através de extração
20 com acetato de etila.

26. Processo para preparar um 2-formilimidazol, correspondendo à fórmula:



caracterizado pelo fato de compreender contatar quantidades aproximadamente equimolares de um imidazol correspondendo à fórmula:



- com um lítio(di(alquil C₁₋₄)amida a uma temperatura inferior a 10°C para formar o derivado 2-litiado, separar o produto resultante e contatá-lo numa quantidade aproximadamente equimolar com dimetilformamida a uma temperatura inferior a -75°C e recuperar o produto resultante, onde
- 10 R^S é alquila C₁₋₄; e
R^T é halo ou alquila C₁₋₄.
27. Processo, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de R^S ser metila, R^T ser bromo, e a reação ser conduzida num solvente orgânico
- 15 compreendendo um éter alifático a -80°C.

RESUMO

"COMPLEXO METÁLICO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE HÁFNIO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO, PROCESSO PARA A BROMAÇÃO SELETIVA, PROCESSO PARA PREPARAR
5 UM ÉSTER BORATO DE BENZOFURAN-3-ILA 2-SUBSTITUÍDO ESTÁVEL E PROCESSO PARA PREPARAR UM 2-FORMILIMIDAZOL".

São descritos complexos de háfnio de ligantes orgânicos heterocíclicos com solubilidade melhorada em solventes de hidrocarboneto alifático e seu uso como componentes de
10 catalisadores para polimerização de olefinas, bem como a sínteses novas de partes componentes dos mesmos.