



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0413457-5

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0413457-5

(22) Data do Depósito : 26/07/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 31/03/2005

(51) Classificação Internacional : C08F 210/02; C08F 4/62

(30) Prioridade Unionista : 13/08/2003 FR 0309930

(54) Título : Sistema catalítico, processos de preparação de um sistema catalítico e de um copolímero, e, copolímero

(73) Titular : Michelin Recherche Et Technique S.A, Sociedade Suíça. Endereço: Route Louis Braille 10 ET 12, CH-1763 Granges Paccot, Suíça (CH).; Total Petrochemicals Research Feluy. Endereço: Zone Industrielle C, B7181 Seneffe (Feluy), Bélgica (BE).; Compagnie Generale Des Etablissements Michelin. Endereço: 12, Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand, França (FR).

(72) Inventor : CHRISTOPHE BOISSON, Pesquisador(a). Endereço: 155 rue Léon Blum, FR-69100 Villeurbanne, França. Cidadania: Francesa.; Vincent Monteil, Pesquisador(a). Endereço: Rue des Ors, F-26100 Romans-Sur-Isère, França. Cidadania: Francesa.; ROGER SPITZ, Pesquisador(a). Endereço: 30, rue Jean Broquin, F-69006 Lyon, França. Cidadania: Francesa.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 09/09/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 9 de Setembro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

“SISTEMA CATALÍTICO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM SISTEMA CATALÍTICO E DE UM COPOLÍMERO, E, COPOLÍMERO”

[0001] A presente invenção refere-se a um sistema catalítico utilizável para a copolimerização de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos uma monoolefina, a um processo de preparação deste sistema catalítico, a um processo de preparação de um copolímero de pelo menos um dieno conjugado e de pelo menos uma monoolefina consistindo em utilizar o referido sistema catalítico, e um tal copolímero. A invenção se aplica notadamente à copolimerização de um dieno conjugado com uma alfa-olefina e/ou etileno.

[0002] A copolimerização de um dieno conjugado e de uma monoolefina, como uma alfa-olefina (isto é compreendendo por definição pelo menos três átomos de carbono, com a diferença do etileno que não é uma alfa-olefina) tem sido há muito tempo realizada com dificuldade devido aos índices de coordenação diferentes que apresentam dienos conjugados e monoolefinas frente aos sistemas catalíticos de tipo Ziegler Natta à base de metais de transição.

[0003] Conhece-se, desde os anos 70, a preparação, por meio de tais sistemas catalíticos à base de vanádio ou de titânio, de copolímeros alternados de um dieno conjugado, como o butadieno ou o isopreno, e de uma alfa-olefina, como o propileno. Faz-se referência, por exemplo, ao artigo de “Furukawa, J. In Alternating Copolymers, Cowie, J. M. G., Ed.; Plenum Press: New York, 1985; pp 153 - 187” que menciona a utilização de um sistema catalítico à base de um derivado de vanádio e de um composto alumínico para a obtenção destes copolímeros.

[0004] Um inconveniente principal destes sistemas catalíticos é que eles devem ser preparados em temperatura muito baixa (cerca de -70°C) e que eles conduzem à utilização de uma temperatura de copolimerização igualmente baixa, estando compreendida entre -30°C e -50°C . A utilização de temperaturas mais elevadas para a copolimerização conduz a uma desativação destes sistemas catalíticos e a uma diminuição das massas moleculares dos copolímeros obtidos.

[0005] Para a obtenção de copolímeros alternados de butadieno e de propileno de massas moleculares mais elevadas com uma atividade melhorada e um controle

crescente do grau de alternância, o documento de patente alemã DE-A-270 6118 ensina a utilização de um sistema catalítico compreendendo um dialcoxi-halogeneto de vanádio e um triálquil alumínio.

[0006] Um inconveniente principal destes sistemas catalíticos à base de vanádio é ainda que a copolimerização deve ser conduzida em baixa temperatura.

[0007] No passado, também foram preparados igualmente os copolímeros não alternados dieno conjugado / alfa-olefina, tais como copolímeros butadieno/propileno ou butadieno/etileno/propileno, ao se realizar as copolimerizações das temperaturas superiores à temperatura ambiente. Para isto, usou-se, seja sistemas catalíticos homogêneos à base de um triálquil alumínio halogenado e de um derivado de vanádio (ver os documentos de patentes alemãs DE-A-253 4496 e DE-A-200 1367 que se refere à obtenção de terpolímeros butadieno/etileno/propileno a uma taxa reduzida de unidades trans-1,4 butadieno) ou de um derivado de titânio e de foscênio (ver o artigo de "Furukawa, J. et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed. 1973, 11, p. 629" que se refere à obtenção de copolímeros estatísticos), seja sistemas catalíticos à base de $TiCl_4$ suportados por um halogeneto de magnésio (ver o documento de patente europeia EP-A-171 025).

[0008] Nota-se que estes últimos sistemas catalíticos suportados apresentam o duplo inconveniente de conduzir, de um lado, à formação de um gel em copolímeros obtidos e, de outro lado, a taxas molares de butadieno inseridos reduzidos, sendo tipicamente inferiores a 15%.

[0009] Procurou-se igualmente preparar os terpolímeros butadieno/ etileno/ propileno por meio de sistemas catalíticos homogêneos compreendendo metalocenos clássicos do grupo IV da classificação periódica, respondendo à fórmula Cp_2MX_2 (ver o documento de patente internacional WO-A-88/04672 e o artigo de "Galimberti et al., Makromol. Chem. 1991, 192, p. 2591").

[0010] Um inconveniente principal destes sistemas catalíticos de fórmula Cp_2MX_2 é que o butadieno limita consideravelmente a atividade e só se insere em uma quantidade muito reduzida. Nota-se que os copolímeros assim obtidos comportam unidades cíclicas (unidades ciclopentano).

[0011] O documento de patente européia EP-A- 891 993 apresenta um sistema catalítico para a copolimerização de uma monoolefina tendo 2 a 12 átomos de carbono e , pelo menos, um monômero dieno conjugado, que compreende o constituinte (a) seguinte e, pelo menos, um composto escolhido dentre os constituintes (b), (c) e (d) seguintes:

[0012] (a) um complexo de um metal de transição respondendo à escolha de uma das fórmulas seguintes:



M é, como escolhido, um dos metais seguintes: Ti, Zr, Hf, Rn, Nd, Sm, Ru, Cp₁ e Cp₂ são, cada um, um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila,

Y é um ligante contendo um átomo de oxigênio, de nitrogênio, fósforo ou de enxofre,

Z representa C, O, B, S, Ge, Si, Sn ou um grupo contendo qualquer um destes átomos,

X¹ e X² representam, cada um, um ligante aniônico ou neutro que é uma base de Lewis;

[0013] (b) um composto que reage com o metal M de (a) para formar um complexo iônico;

[0014] (c) um composto organoalumínio; e

[0015] (d) um aluminoxano.

[0016] Nota-se que os copolímeros obtidos no documento EP-A-891 993 comportam uma taxa molar reduzida de dieno conjugado inserido (inferior a 10%), e que eles comportam sempre as unidades cíclicas (do tipo ciclopentano ou ciclopropano).

[0017] Os sistemas catalíticos compreendendo especificamente um complexo de lantanídeos e permitindo a copolimerização de dienos conjugados e alfa-olefinas foram igualmente registrados na literatura. Kaulbach. et al descreveram em Angew. Makromol. Chem. 1995, 226, p. 101, a copolimerização de butadieno/octeno ou dodeceno com um complexo de octoato de neodímio. Visseaux M. et al descreveram

em Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, p. 2485 a copolimerização de alfa-olefina/dieno conjugado (butadieno ou isopreno) com um complexo alílico de lantanídeo.

[0018] Um inconveniente principal destes últimos sistemas catalíticos é que a taxa molar de alfa-olefina inserida é sempre reduzida, sendo inferior a 20%.

[0019] Assim, conhece-se a copolimerização de etileno e um dieno conjugado, como o butadieno, por meio de complexos halogenados de lantanídeo que são alquiláveis in situ no meio de polimerização via um co-catalisador. Assim, o documento de patente europeia em nome dos requerentes EP-A-1 092 731 ensina utilizar, para isto, um sistema catalítico compreendendo:

[0020] - de um lado, um complexo organometálico representado por uma das fórmulas seguintes:



onde Ln representa um metal de um lantanídeo cujo número atômico pode ir de 57 a 71,

onde X representa um halogênio podendo ser cloro, flúor, bromo ou iodo,

onde, na fórmula A', são ligadas ao metal Ln duas moléculas de ligantes Cp₁ e Cp₂ constituídas, cada uma, de um grupo ciclopentadienila ou fluorenila substituído ou não,

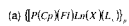
onde, na fórmula B', é ligada, ao metal Ln, uma molécula de ligante, constituída por dois grupos ciclopentadienila ou fluorenila Cp₁ e Cp₂ substituídos ou não e ligados, entre si, por uma ponte P de fórmula MR₂, onde M é um elemento da coluna IVA da classificação periódica de Mendeleev, e onde R é um grupo alquila compreendendo de 1 a 20 átomos de carbono, e

[0021] - de outro lado, um co-catalisador escolhido no grupo compreendendo um alquil magnésio, um alquil lítio, um alquil alumínio, um reagente de Grignard e uma mistura destes constituintes.

[0022] O fim da presente invenção é propor um novo sistema catalítico que

remediá os inconvenientes acima mencionados, e este fim é atingido em que os requerentes acabaram de descobrir, de modo surpreendente, que um sistema catalítico compreendendo:

[0023] um complexo organometálico representado pela fórmula genérica seguinte:



onde L_n representa um átomo de lantânio de número atômico indo de 57 a 71, ao qual é ligada uma molécula de ligante compreendendo os grupos ciclopentadienila C_p e fluorenila F que são, cada um, independentemente substituídos ou não e ligados, entre si, por uma ponte P de fórmula MR¹R², onde M é um elemento de coluna IVa da classificação periódica de Mendeleev e onde R¹ e R², idênticos ou diferentes, representam, cada um, os grupos alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou então os grupos cicloalquila ou fenila tendo de 6 a 20 átomos de carbono,

onde X representa um átomo de halogênio podendo ser o cloro, o flúor, o bromo ou o iodo,

onde L compreende uma molécula complexante opcional, tal como um éter, e eventualmente uma molécula substancialmente menos complexante, como o tolueno,

onde p é um inteiro natural igual ou superior a 1 e x é igual ou superior a 0, e

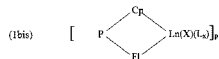
[0024] (ii) um co-catalisador pertencendo ao grupo constituído por alquil magnésios, alquil lítios, alquil alumínio, os reagentes de Grignard e as misturas destes constituintes,

[0025] é utilizável para a obtenção de um copolímero de um dieno conjugado e de pelo menos uma monolefina, tal como uma alfa-olefina e/ou de etileno, e mais particularmente um copolímero de pelo menos um dieno conjugado e de pelo menos uma alfa-olefina tendo de 2 a 18 átomos de carbono, o referido copolímero apresentando uma massa molecular média numérica podendo ser superior a 30000 g/mol, até mesmo a 60000 g/mol, e compreendendo as unidades resultantes do referido ou dos referidos dieno (s) conjugado (s) de acordo com uma taxa molar

superior a 40% e unidades resultantes da referida ou das referidas alfa-olefina (s) de acordo com uma taxa molar igual ou superior a 10%.

[0026] Nota-se que o referido complexo organometálico é ativável in situ no meio de polimerização via o referido co-catalisador, o qual tem por dupla função criar uma ligação metal-carbono e purificar o meio de polimerização.

[0027] O referido complexo organometálico é por exemplo representado pela fórmula seguinte:



[0028] De acordo com um exemplo de realização da invenção, o referido complexo organometálico é tal que p é igual a 2, sendo então um dímero representado pela fórmula seguinte:



[0029] Igualmente a título preferencial, os referidos grupos ciclopentadienila Cp e fluorenila F1 são, todos os dois, substituídos em uma ou na outra das fórmulas acima citadas, respondendo respectivamente às fórmulas C_5H_4 e C_7H_6 .

[0030] Igualmente a título preferencial com relação com qualquer uma das características acima citadas de acordo com a invenção, a referida ponte P responde à fórmula $\text{Si}^{\text{R}^1}\text{R}^2$. A título ainda mais preferencial, R^1 e R^2 são, cada um, independentemente os grupos alquila, tais como os grupos metila.

[0031] Igualmente a título preferencial em relação com qualquer uma das características acima citadas de acordo com a invenção, o referido complexo organometálico é tal que o lanthanídeo Ln é o neodímio.

[0032] Igualmente a título preferencial em relação com qualquer uma das características acima citadas de acordo com a invenção, o referido co-catalisador é um alquil magnésio tal como o butilcilil magnésio, ou uma mistura de um alquil

alumínio tal como hidreto de diisobutil alumínio e de um alquil lítio tal como butil lítio que estão presentes em quantidades substancialmente estequiométricas nesta mistura.

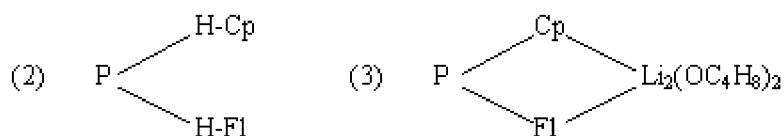
[0033] Igualmente a título preferencial em relação com qualquer uma das características acima citadas de acordo com a invenção, a relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 5, para que o referido copolímero obtido possa apresentar uma massa molecular média numérica M_n superior a 30 000 g/mol.

[0034] A título ainda mais preferencial, a referida relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 2, para que o referido copolímero obtido possa apresentar uma massa molecular média numérica M_n superior a 60 000 g/mol.

[0035] Um processo de preparação de acordo com a invenção do referido sistema catalítico compreende:

[0036] a) a preparação do referido complexo organometálico compreendendo:

[0037] a reação com um alquil lítio de uma molécula hidrogenada de ligante, representada pela fórmula (2) seguinte, para obter um sal de lítio respondendo à fórmula (3) seguinte:



[0038] (ii) a reação em um solvente complexante do referido sal com um tri-halogeneto anidro do referido lantanídeo de fórmula LnX_3 onde X é o referido halogênio,

[0039] (iii) a evaporação do referido solvente complexante, depois a extração do produto obtido em (ii) em um solvente substancialmente menos complexante que o solvente utilizado em (ii), depois, eventualmente,

[0040] (iv) a cristalização do produto extraído em (iii) para obter o referido complexo organometálico totalmente isento do referido solvente complexante, depois

[0041] b) a adição do referido co-catalisador ao referido complexo

organometálico preparado em a).

[0042] De preferência, uma pelo menos das condições seguintes é verificada:

[0043] - o referido alquil lítio usado em a) (i) é o butil lítio, e/ou

[0044] - o referido solvente complexante utilizado em a) (ii) é o tetraidrofurano, e/ou

[0045] - o referido solvente substancialmente menos complexante usado em a) (iii) é o heptano (praticamente não complexante) ou o tolueno (“medianamente” complexante).

[0046] De preferência, este processo é tal que os referidos grupos ciclopentadienila C_p e fluorenila Fl são todos os dois não substituídos, respondendo respectivamente às fórmulas C_5H_4 e $C_{13}H_8$.

[0047] Iguamente a título preferencial com relação a qualquer uma das características acima citadas, este processo é tal que a referida ponte P responde à fórmula SiR^1R^2 .

[0048] A título ainda mais preferencial, este processo é tal que R^1 e R^2 são, cada um, independentemente os grupos alquila, como os grupos metila.

[0049] Iguamente a título preferencial com relação a qualquer uma das características acima citadas, este processo é tal que o referido lantanídeo Ln é o neodímio.

[0050] Iguamente a título preferencial com relação a qualquer uma das características acima citadas, este processo é tal que o referido co-catalisador é um alquil magnésio tal como o butil octil magnésio, ou uma mistura de um alquil alumínio tal como hidreto de diisobutil alumínio e de um alquil lítio tal como o butil lítio, presentes em quantidades substancialmente estequiométricas na referida mistura.

[0051] Iguamente a título preferencial com relação a qualquer uma das características acima citadas, este processo é tal que a relação molar (número de mols do referido co-catalisador / número de mols do referido complexo organometálico) é inferior ou igual a 5, o sistema catalítico sendo utilizável para que o copolímero apresente uma massa molecular M_n superior a 30 000 g/mol.

[0052] A título ainda mais preferencial, este processo é tal que a referida relação

molar (co-catalisador/complexo organometálico) é inferior ou igual a 2, o sistema catalítico sendo utilizável para que o copolímero apresente uma massa molecular M_n superior a 60 000 g/mol.

[0053] Um processo de preparação de acordo com a invenção de um copolímero de pelo menos um dieno conjugado e de pelo menos uma monoolefina compreende a reação do referido sistema catalítico tal como definido previamente em um solvente hidrocarboneto inerte, na presença do referido ou dos referidos dieno (s) conjugado (s) e a referida ou as referidas monoolefina (s).

[0054] De preferência, este processo é tal que o referido copolímero comporta unidades resultantes de um dieno conjugado, como o butadieno ou o isopreno, e as unidades resultantes de, pelo menos, uma monoolefina pertencem ao grupo constituído por etileno, as alfa-olefinas e os compostos vinil aromáticos.

[0055] Com vantagem, em relação com qualquer uma das características acima mencionadas, este processo é tal que o referido copolímero comporta unidades resultantes de uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono de acordo com uma taxa molar igual ou superior a 10%, ou então comporta unidades resultantes do etileno e, de acordo com uma taxa molar igual ou superior a 10%, das unidades resultantes de uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono.

[0056] Em um ou no outro dentre estes dois últimos casos, este processo é com vantagem tal que as unidades resultantes do referido dieno conjugado estão presentes no referido copolímero de acordo com uma taxa

[0057] molar superior a 40%, de preferência superior a 50%.

[0058] Com vantagem, em relação a qualquer uma das características acima mencionadas, este processo é tal que as unidades resultantes do referido ou dos referidos dieno(s) conjugado(s) apresentam uma taxa de encadeamentos trans-1,4 superior a 70%.

[0059] Com vantagem, em relação a qualquer uma das características acima mencionadas, este processo é tal que a relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 5, para que a massa molecular M_n do copolímero seja superior a 30 000 g/mol.

[0060] A título ainda mais vantajoso, este processo é tal que a referida relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 2, para que o referido copolímero apresente uma massa molecular M_n superior a 60 000 g/mol.

[0061] Um copolímero de pelo menos um dieno conjugado e de pelo menos uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono de acordo com a invenção é susceptível de ser obtido por um processo de copolimerização como definido previamente, e este copolímero de acordo com a invenção é preferivelmente tal que ele atende, de cada vez, às condições seguintes:

[0062] - a massa molecular média numérica do referido copolímero é superior a 60 000 g/mol,

[0063] - o referido copolímero compreende unidades resultantes do referido ou dos referidos dieno (s) conjugado (s) de acordo com uma taxa molar superior a 40% e inferior ou igual a 90%, e unidades resultantes da referida ou das referidas alfa-olefina (s) de acordo com uma taxa molar inferior a 60% e igual ou superior a 10%,

[0064] - as referidas unidades resultantes do referido ou dos referidos dieno(s) conjugado(s) apresentam uma taxa de encadeamentos trans-1,4 superior a 70%, e

[0065] - o referido copolímero é desprovido de unidade cíclica.

[0066] De acordo com um exemplo vantajoso de realização da invenção com relação com uma ou outra das duas características acima mencionadas, o referido copolímero é constituído por um copolímero de um dieno conjugado, como o butadieno ou o isopreno, e de uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono, tal como o propeno, o buteno, o hexeno ou o octeno.

[0067] A título ainda mais preferencial, o referido copolímero de acordo com a invenção compreende unidades resultantes do referido ou dos referidos dieno (s) conjugado (s) de acordo com uma taxa molar superior a 60% e inferior ou igual a 80%, e as unidades resultantes da referida ou das referidas alfa-olefina (s) de acordo com uma taxa molar inferior a 40% e igual ou superior a 20%.

[0068] De acordo com uma variante vantajosa de realização da invenção, o referido copolímero é constituído por um terpolímero de um dieno conjugado, tal como o butadieno ou o isopreno, etileno e uma alfa-olefina de 3 a 18 átomos de

carbono, como o propeno, o buteno, o hexeno ou o octeno.

[0069] De acordo com uma outra característica da invenção, o referido copolímero é tal que cada unidade resultante da referida ou das referidas alfa-olefinas é inserida na cadeia do referido copolímero entre duas unidades resultantes do referido ou de cada dieno conjugado, de tal modo que o conjunto das unidades do referido copolímero apresenta uma distribuição regular de tipo praticamente alternado (igualmente chamado “pseudo-alternado” pelo versado na arte).

[0070] As características acima mencionadas da presente invenção, assim como outras, serão melhor compreendidas na leitura da descrição seguinte de vários exemplos de realização da invenção, dadas a título ilustrativo e não limitativo, em comparação com os dois últimos exemplos comparativos ilustrando um estado anterior da técnica.

[0071] Para todos os exemplos seguintes, operou-se sob argônio e previamente secou-se os solventes em peneira molecular 3A sob varredura de argônio. As alfa-olefinas líquidas assim como o estireno são secadas sobre CaH_2 ou NaH depois destiladas.

[0072] A micro-estrutura dos copolímeros obtidos nos exemplos foi determinada pelas técnicas de RMN ^1H e de RMN ^{13}C . Usou-se um espectrômetro “BRUKER DRX” 400, em frequências de 400 MHz para a técnica de RMN ^1H e de 100,6 MHz para a técnica de RMN ^{13}C . Nota-se no anexo conjunto uma descrição detalhada destas técnicas.

[0073] As temperaturas de transição vítrea foram medidas por DSC (calorimetria de varredura diferencial) em um aparelho “Setaram DSC 131”. O programa de temperatura usado corresponde a uma subida de temperatura de -120°C a 150°C na velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

[0074] As massas moleculares M_n e os índices de polimolecularidade foram determinados por cromatografia de exclusão estereoquímica usando o aparelho e as condições de análise descritos abaixo. Os valores de massas moleculares indicados nos exemplos seguintes são expressos em equivalente poliestireno.

[0075] Aparelho : Waters, 515 HPLC (bomba) e RI 410 (detector).

- [0076]** Colunas : 1 coluna "Waters Styragel HR 4E" + 2 colunas "Waters Styragel HR 5E".
- [0077]** Temperatura : T (coluna) = 45°C, T (detector) = 40°C.
- [0078]** Solvente : THF.
- [0079]** velocidade de eluição : 1 ml/min.
- [0080]** Gabaritos : poliestireno (Mn : 580 a 3 150 000 g/mol).
- Exemplo 1: Síntese do complexo organometálico**
 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]\text{N}(\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2$.
- [0081]** - síntese do ligante $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$:
- [0082]** O ligante $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$, onde Me designa um grupo metila, foi sintetizado de acordo com um modo operatório descrito na literatura (Alt et al J. Organomet. Chem. 1996, 509, pp. 63 - 71).
- [0083]** - síntese do sal $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]_2[\text{OC}_2\text{H}_5]_2$:
- [0084]** A uma solução de 2,8 g do ligante $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ em 150 ml de THF são adicionados em temperatura ambiente 12,1 ml de BuLi 1,6 M. A solução é agitada 4 h depois o THF é evaporado. O resíduo é secado sob vácuo depois lavado a frio por 2 vezes 50 ml de heptano. Um sólido amarelo é isolado. A análise RMN ^1H deste sólido foi realizada com um espectrômetro "BRUKER 300 MHz" no domínio THF- d_6 : δ (deslocamento químico em ppm) =
- [0085]** 7,85 (d, J 8 Hz, 2H, F),
- [0086]** 7,77 (d, J 8 Hz, 2H, F),
- [0087]** 6,79 (dd, J 8 Hz e 7 Hz, 2H, F),
- [0088]** 6,44 (dd, J 8 Hz e 7 Hz, 2H, F),
- [0089]** 6,15 (m, 2H, Cp),
- [0090]** 5,83 (m, 2H, Cp),
- [0091]** 3,62 (THF),
- [0092]** 1,78 (THF),
- [0093]** 0,67 (s, 6H, SiMe $_2$).
- [0094]** A estrutura do sal obtida é $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]_2[\text{OC}_2\text{H}_5]_2$.
- [0095]** - síntese do complexo organometálico $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]\text{N}(\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2$.

[0096] 0,58 g (2,3 mmol) de NdCl_3 são agitados 1 noite em refluxo em 50 ml de THF. Uma suspensão obtida e adicionada a -20°C a uma solução de 0,82 g do sal $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]\text{Li}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ em 50 ml de THF. A solução formada é então agitada 24 em uma temperatura ambiente. O THF é evaporado, o resíduo obtido retomado em tolueno. O sal (LiCl) é filtrado e recuperado por evaporação do tolueno do complexo organometálico da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$.

Exemplo 2: Copolimerização do butadieno e do etileno por meio do complexo organometálico do exemplo 1 e de diversos co-catalisadores.

[0097] Três testes de acordo com a invenção de copolimerização do etileno e do butadieno foram realizados de acordo com o modo operatório descrito acima, além de um teste "testemunho" de homopolimerização de etileno.

[0098] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 300 ml de tolueno, uma quantidade determinada x_1 (mg) do complexo organometálico da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, preparado no exemplo 1 e de um co-catalisador de acordo com a invenção depois uma mistura de etileno e de butadieno com uma fração molar y (%) de butadieno. A pressão interna do reator foi mantida a 4 bars quando a fração y de butadieno assim o permite. A temperatura do reator de polimerização foi mantida a 80°C durante a polimerização.

[0099] Após um tempo t (min.) de reação, a polimerização é parada por resfriamento e degaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem, obtém-se uma massa m (g) de copolímero compreendendo unidades resultantes do butadieno de acordo com uma fração molar z (%).

[00100] Usou-se, como co-catalisador, o butilcitolmagnésio ("BOMAG" resumido abaixo) ou uma mistura de butillítio ("BuLi") e hidreto de diisobutílicumínio ("HDiBA") com as proporções molares seguintes:

[00101] neodímio / BuLi / HDiBA = 1/10/10, e neodímio / BOMAG = 1/20

[00102] (isto é, 20 equivalentes molares de co-catalisador por relação ao neodímio).

[00103] A descrição dos quatro testes de polimerização é apresentada na tabela 1

abaixo.

[00104] Tabela 1:

Testes	x_c (mg)	Co-catalisador	m (g)	t (min)	y (%)	z (%)	Inserção butadieno (taxas molares)	
							% 1,2	% trans-1,4
2-1	34	BuLi / HDiBA	3,4	70	-	-	-	-
2-2	45	BuLi / HDiBA	4,2	50	20	28	4	96
2-3	40	BuLi / HDiBA	5,0	120	40	48	4	96
2-4	30	BOMAG	6,5	60	20	26	3	97

[00105] Estes resultados mostram que os copolímeros etileno/butadieno obtidos nos testes 2-2 a 2-4 comportam unidades resultantes de butadieno de acordo com uma fração molar z superior a 20%, e que a taxa molar das unidades trans-1,4 para estas unidades resultantes de butadieno é superior a 90%.

Exemplo 3: Copolimerização de butadieno e do octeno por meio do complexo organometálico do exemplo 1 e de diversos co-catalisadores.

Exemplo 3-1.

[00106] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de octeno, 35 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador constituído de uma mistura "BuLi / HDiBA", com neodímio / BuLi / HDiBA = 1/10/10, depois 25 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00107] Após 7,5 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e degaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 11,4 g. A massa molecular Mn do polímero é de 11470 g/mol (índice Ip = 1,7). A temperatura de transição vítrea é -71,5°C. A análise de copolímero por RMN ¹³C e ¹H é a seguinte (taxas molares):

[00108] octeno = 32,0 mol% e butadieno = 68,0%, com:

[00109] 1,2-butadieno = 7,0% e 1,4-butadieno = 63,0%, portanto 96,0% de trans-

1,4.

Exemplo 3-2.

[00110] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de octeno, 37 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador "BOMAG", depois 25 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00111] Após 15 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 13,3 g. A massa molecular Mn do polímero é de 8960 g/mol (índice $I_p = 1,8$). A temperatura de transição vítrea é -65,4°C. A análise do copolímero por RMN ^{13}C e 1H é a seguinte (taxas molares):

[00112] octeno = 29,4% e butadieno = 70,6%, com:

[00113] 1,2-butadieno = 16,3% e 1,4-butadieno = 83,7%, portanto 97,5% de trans-1,4.

Exemplo 3-3.

[00114] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de octeno, 37 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 5 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador "BOMAG", depois 25 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00115] Após 15 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 13,1 g. A massa molecular Mn do copolímero é de 30650 g/mol (índice $I_p = 2,3$). A temperatura de transição vítrea é -69,0°C. A análise do copolímero por RMN ^{13}C e 1H é a seguinte (taxas molares):

[00116] octeno = 28,8% e butadieno = 71,2%, com:

[00117] 1,2-butadieno = 10,3% e 1,4-butadieno = 89,7%, portanto 96,6% de

trans-1,4.

Exemplo 3-4.

[00118] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de octeno, 33 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 2 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador "BOMAG", depois 25 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00119] Após 15 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 6,8 g. A massa molecular Mn do copolímero é de 67350 g/mol (índice Ip = 1,9). A temperatura de transição vítrea é -69,6°C. A análise do copolímero por RMN ¹³C e ¹H é a seguinte (taxas molares):

[00120] octeno = 26,2% e butadieno = 73,8%, com:

[00121] 1,2-butadieno = 10,1% e 1,4-butadieno = 89,9%, portanto 93,8% de trans-1,4.

Exemplo 3-5.

[00122] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 200 ml de tolueno, 50 ml de octeno, 30 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador "BOMAG", depois 30 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00123] Após 22 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 7,6 g. A massa molecular Mn do copolímero é de 7120 g/mol (índice Ip = 2,0). A temperatura de transição vítrea é -64°C. A análise do copolímero por RMN ¹³C e ¹H é a seguinte (taxas molares):

[00124] octeno = 13,7% e butadieno = 86,3%, com:

[00125] 1,2-butadieno = 24,7% e 1,4-butadieno = 75,3%, portanto 95,2% de

trans-1,4.

[00126] Os resultados obtidos destes testes 3-1 a 3-5 mostram que os copolímeros obtidos apresentando uma taxa molar de unidades resultantes do octeno que está compreendida entre 10 e 60% e uma taxa molar de unidades resultantes de butadieno que está compreendida entre 90 e 40%.

[00127] Nota-se que as unidades destes copolímeros que são resultantes do butadieno apresentam uma taxa molar de unidades trans-1,4 que é sempre superior a 70%.

[00128] Nota-se, por outro lado, que os testes 3-3 a 3-4 conduzem vantajosamente aos copolímeros octeno/butadieno de massa molecular M_n relativamente elevada (respectivamente superior a 30000 e a 60000 g/mol), devido à relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) muito reduzida que foi usada (relação igual a 5 e a 2 para estes testes 3-3 e 3-4, respectivamente).

Exemplo 4. Copolimerização do butadieno e hexeno por meio do complexo organometálico do exemplo 1 e de um co-catalisador.

[00129] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de hexeno, 39 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA" com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10, depois 25 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00130] Após 17 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e degaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 18,9 g. A massa molecular M_n do copolímero é de 17500 g/mol (índice $I_p = 1,9$). A temperatura de transição vítrea é -68,7°C. A análise do copolímero por RMN ^{13}C e 1H é a seguinte (taxas molares):

[00131] hexeno = 29,8% e butadieno = 70,2%, com:

[00132] 1,2-butadieno = 7,5% e 1,4-butadieno = 92,5%, portanto 95,0% de trans-1,4.

Exemplo 5: Copolimerização do butadieno e buteno por meio do complexo organometálico do exemplo 1 e de um co-catalisador.

[00133] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 100 ml de tolueno, 37 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDiBA" com neodímio / BuLi / HDiBA = 1/10/10, depois 25 ml de butadieno e 25 ml de buteno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00134] Após 18 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e degaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 10,7 g. A massa molecular Mn do copolímero é de 13200 g/mol (índice Ip = 1,9). A temperatura de transição vítrea é -74,6°C. A análise do copolímero por RMN ¹³C e ¹H é a seguinte (taxas molares):

[00135] buteno = 18,6% e butadieno = 81,4%, com:

[00136] 1,2-butadieno = 9,6% e 1,4-butadieno = 90,4%, portanto 95,0% de trans-1,4.

Exemplo 6: Copolimerização do butadieno e do hexadeceno por meio do complexo organometálico do exemplo 1 e de um co-catalisador.

[00137] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de hexadeceno, 32 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDiBA" com neodímio / BuLi / HDiBA = 1/10/10, depois 25 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00138] Após 7 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e degaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C e destilação do hexadeceno residual, o rendimento é de 9,9 g. A massa molecular Mn do copolímero é de 21530 g/mol (índice Ip = 1,8). A temperatura de transição vítrea não pode ser determinada

em razão da presença de uma fusão muito elevada (Tf (crista) = -9°C. A análise do copolímero por RMN ¹³C e ¹H é a seguinte (taxas molares):

[00139] hexadeceno = 21,8% e butadieno = 78,2%, com:

[00140] 1,2-butadieno = 10,2% e 1,4-butadieno = 89,8%, portanto 93,8% de trans-1,4.

Exemplo 7: Copolimerização do butadieno e propeno por meio do complexo organometálico do exemplo 1 e de um co-catalisador.

[00141] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 450 ml de tolueno, 25 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA" com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10, 30 ml de butadieno assim como uma quantidade de propeno apropriado para atingir, no reator, uma pressão total P = 7 bars quando T = 80°C.

[00142] Após 15 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgasificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 7,3 g. A massa molecular Mn do copolímero é de 9120 g/mol (ip = 2,0). A temperatura de transição vítrea é de -75,5°C. A análise do copolímero por RMN ¹³C e ¹H dá (taxas molares) : propeno = 35,8% e butadieno = 64,2%, e 1,2-butadieno = 6,1%, 1,4-butadieno = 93,9%, portanto 97,4% de trans-1,4.

Exemplo 8: Copolimerização do butadieno e estireno por meio do complexo organometálico do exemplo 1 e de um co-catalisador.

[00143] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 50 ml de tolueno, 50 ml de estireno, 30 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador "BOMAG", depois 25 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00144] Após 14 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgasificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 46,4 g. A

massa molecular M_n do copolímero é de 25900 g/mol (índice $I_p = 2,0$). A temperatura de transição vítrea é +16°C. A análise do copolímero por RMN ^{13}C e 1H é a seguinte (taxas molares):

[00145] estireno = 57% e butadieno = 43%, com 1,4-butadieno = 100%, portanto 100% de trans-1,4.

Exemplo 9: Terpolimerização do butadieno, etileno e octeno por meio do complexo organometálico do exemplo 1 e de um co-catalisador.

[00146] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de octeno, 37 mg do referido complexo preparado no exemplo 1 e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA" com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10, depois 25 ml de butadieno e, por fim, uma quantidade de etileno de modo a atingir no reator uma pressão total $P = 4,5$ bars quando a temperatura T é de 80°C. A pressão interna do reator é então mantida a 4,5 bars.

[00147] Após 3,5 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e degaseificação do reator, depois o terpolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 25,7 g. A massa molecular M_n do terpolímero é de 13300 g/mol (índice $I_p = 2,9$). A temperatura de transição vítrea é -78°C. A análise do terpolímero por RMN ^{13}C e 1H é a seguinte (taxas molares):

[00148] octeno = 14,4%, etileno = 28,8% e butadieno = 56,8%, com

[00149] 1,2-butadieno = 5,7% e 1,4-butadieno = 94,3%, portanto 99,3% de trans-1,4.

Exemplos comparativos 10: Copolimerização butadieno/hexeno e terpolimerização etileno/butadieno/hexeno por meio de um complexo organometálico conhecido e de um co-catalisador.

[00150] O sistema catalítico utilizado é um dos descritos no documento de patente acima mencionado EP A-1 092 731, como sendo utilizável para a copolimerização de etileno e butadieno.

[00151] Este sistema catalítico compreende um complexo organometálico da

fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiC}_2\text{H}_5)_2\text{NdCl}]$, onde Me designa um grupo metila, e um co-catalisador BuLi / HDIBA.

[00152] Nota-se que este complexo organometálico compreende dois grupos ciclopentadienila substituídos, a diferença do complexo organometálico de acordo com a invenção que compreende especificamente um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila.

Exemplo 10-1 (Copolimerização butadieno/hexeno).

[00153] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de hexeno, de 42,3 mg deste complexo conhecido da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiC}_2\text{H}_5)_2\text{NdCl}]$ e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio do co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA" com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10, depois 30 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00154] Após 28 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e degaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 5,0 g. A massa molecular Mn do copolímero é de 5900 g/mol ($\eta_p = 2,5$). A análise do copolímero por RMN ^{13}C e ^1H é a seguinte (taxas molares):

[00155] hexeno = 11,8% e butadieno = 88,4%, com:

[00156] 1,2-butadieno = 5,3% e 1,4-butadieno = 94,7%, portanto 94,5% de trans-1,4.

[00157] Nota-se que o copolímero butadieno/hexeno obtido no exemplo 4 de acordo com a invenção (copolimerização com o complexo organometálico de acordo com o exemplo 1) apresentava uma taxa molar de unidades resultantes do hexeno bem mais elevada (29,8% contra 11,8% apenas neste exemplo 10-1), e que o rendimento de copolimerização relativa a este exemplo 4 (18,9 g) era muito superior ao deste exemplo comparativo 10-1.

Exemplo 10-2 (Terpolimerização de etileno/butadieno/hexeno).

[00158] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de hexeno, 33 mg deste complexo conhecido

da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiC}_3\text{H}_7)_2]\text{NdCl}$ e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio do co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDiBA" com neodímio / BuLi / HDiBA = 1/10/10, depois uma quantidade de uma mistura butadieno/etileno (contendo 20% em moles de butadieno), de modo a atingir no reator uma pressão total P = 4 bars quando a temperatura T é de 80°C. A pressão interna do reator é então mantida a 4 bars.

[00159] Após 2 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgasificação do reator, depois o terpolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 6,4 g. A massa molecular Mn do terpolímero é de 2600 g/mol ($\text{Ip} = 1,5$). A análise do terpolímero por RMN ^{13}C e ^1H é a seguinte (taxas molares):

[00160] hexeno = 0,8%, etileno = 76,0% e butadieno = 23,2%, com

[00161] 1,2-butadieno = 1,4% e 1,4-butadieno = 98,6%, portanto 100,0% de trans-1,4.

[00162] Nota-se que a taxa molar das unidades resultantes do hexeno é extremamente reduzida, sendo inferior a 1%.

Exemplo comparativo 11: Copolimerização butadieno/hexeno por meio de um outro complexo organometálico conhecido e de um co-catalisador.

[00163] O sistema catalítico utilizado aqui é um dos descritos no documento de patente acima mencionado EP-A- 1 092 731, como sendo utilizável para a copolimerização do etileno e do butadieno.

[00164] Este sistema catalítico compreende um complexo organometálico da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]\text{NdCl}$, onde Me designa um grupo metila, e um co-catalisador BuLi / HDiBA.

[00165] Nota-se que este complexo organometálico compreende dois grupos fluorenila, a diferença do complexo organometálico de acordo com a invenção.

[00166] Em um reator sob argônio, introduz-se sucessivamente uma solução composta de 10 ml de tolueno, 100 ml de hexeno, 28 mg deste complexo conhecido da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]\text{NdCl}$ e 20 equivalentes molares por relação ao neodímio do co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDiBA" com neodímio / BuLi /

HdBA = 1/10/10, depois 25 ml de butadieno. A temperatura do reator de polimerização foi levada a 80°C.

[00167] Após 18 h de reação, a polimerização é parada por resfriamento e degaseificação do reator, depois o copolímero é obtido por precipitação em metanol. Após secagem sob pressão reduzida a 70°C, o rendimento é de 0.5 g. Obtém-se duas frações do copolímero (rendimento muito baixo), uma de massa molecular Mn baixa (1630 g/mol, $\bar{p} = 1,3$) e de outra de massa molecular elevada (91160 g/mol, $\bar{p} = 1,75$). A análise do copolímero por RMN ^{13}C e ^1H é a seguinte (taxas molares):

[00168] hexeno = 1,8% e butadieno = 99,2%, com:

[00169] 1,2-butadieno = 12,8% e 1,4-butadieno = 87,2%, portanto 68,6% de trans-1,4.

[00170] Nota-se que o copolímero butadieno/hexeno obtido no exemplo 4 de acordo com a invenção (copolimerização com o complexo organometálico de acordo com o exemplo 1) apresentava uma taxa molar de unidades resultantes do hexeno bem mais elevadas (29,8% contra 1,8% apenas neste exemplo 11), e que o rendimento da copolimerização relativo a este exemplo 4 (18,9 g) era muito superior ao deste exemplo comparativo 11.

ANEXO

[00171] Análise de RMN ^{13}C e de RMN ^1H dos copolímeros de α -olefinas e do butadieno:

[00172] O aparelho utilizado para estas análises é um espectrômetro Bruker DRX 400 operando em frequência de 400 MHz em prótons e 100,6 MHz em carbono. O solvente da análise é uma mistura de tetracloreto de etileno (TCE) e benzeno (C_6D_6) deuterados. A temperatura de realização dos espectros é de 90°C.

1) Análise de um copolímero por RMN ^1H :

[00173] A análise de um espectro de RMN ^1H de um copolímero de α -olefina e do butadieno permite ter acesso à composição do copolímero (teor de butadieno e α -olefina) e à relação entre a inserção 1,2 e 1,4 do butadieno sem distinguir as inserções 1,4-trans e 1,4-cis.

[00174] Os espectros foram divididos em 5 regiões (S_1 - S_4) que correspondem a linhas características dos diferentes prótons pertencendo a α -olefina (notado OI), ao butadieno inserido em 1,2 (V) ou em 1,4 (L) (ver tabela 1).

[00175] As integrações das diferentes regiões definidas na tabela 1 permitem, ao requerentes, ter acesso muito rapidamente à quantidade de butadieno total ($B = L + V$), assim como à relação 1,2 / 1,4:

$$- S_3 = 2V \text{ seja } V = S_3/2$$

$$- S_4 = 2L + V \text{ seja } L = (S_4 - S_3) / 2$$

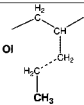
e portanto:

$$B = S_3/4 + S_4/2 \text{ (quantidade total de butadieno)}$$

$$V/(V + L) = (S_3/2) / (S_3/4 + S_4/2) \text{ (taxa de butadieno inserido em 1,2)}$$

[00176] Obteve-se, por RMN¹H, dois espectros relativos aos copolímeros hexeno-butadieno e hexadeceno-butadieno, respectivamente, cada um dos dois copolímeros tendo sido sintetizado por meio do complexo organometálico da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_{27})\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)]$, preparado no exemplo 1 e de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA", com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10. A tabela 1 abaixo detalha a atribuição das linhas destes espectros.

[00177] Tabela 1:

Regiões (δ (ppm)) (número de prótons)	Atribuição
S_3 (0,5-1 ppm) 3H (OI)	

S_1 (1-1,65 ppm) $(2n-3)H(O) + 2H(V)$	
S_2 (1,65-2,65 ppm) $4H(L) + 1H(V)$	
S_3 (4,65-5,06 ppm) $2H(V)$	
S_4 (5,06-6,4 ppm) $2H(L) + 1H(V)$	

[00178] Para ter acesso à quantidade total de α -olefina no copolímero, é necessário utilizar teoricamente uma das duas regiões S_2 ou S_1 , mas vários casos podem se apresentar.

[00179] A princípio, quando as massas molares dos copolímeros são baixas, encontra-se na região S_1 as linhas características das extremidades de cadeias saturadas (butilas, octilas ou isobutilas), esta zona não é mais, portanto, característica de uma taxa de inserção de α -olefina. Neste caso, será suficiente determinar a taxa a partir do RMN¹³C do copolímero.

[00180] No caso das olefinas longas ou quando a taxa de α -olefina não é muito elevada, a linha S_2 é muito baixa para ser usada diretamente para determinar a taxa de α -olefina e utiliza-se, principalmente, a linha S_1 ou as duas linhas ($S_2 + S_1$).

[00181] Por fim, em alguns casos, a resolução de superfícies S_0 , S_1 e S_2 é ruim o que impede integrar as mesmas separação e, portanto, a determinação da taxa de inserção de α -olefina será feita a partir da soma destas superfícies.

[00182] Diferentes casos de figura devem ser portanto distintos. Cada cálculo é adaptado a algumas das circunstâncias descritas previamente e pode-se confirmar os resultados obtidos com os diferentes métodos;

[00183] - 1º. caso : utilização de S_0 apenas (massas molares bem elevadas)

- $S_0 = 3OI$ e portanto:

$$OI = S_0/3 \text{ (quantidade de } \alpha\text{-olefina)}$$

[00184] - 2º. caso : utilização de S_1 apenas (caso das olefinas longas)

$$- S_1 = (2n-3)OI + 2V = (2n-3)OI + S_3 \text{ (n número de carbonos de } \alpha\text{-olefina)}$$

$$OI = (S_1 - S_3) / (2n-3) \text{ (quantidade de } \alpha\text{-olefina)}$$

[00185] - 3º. caso : utilização de ($S_0 + S_1$) porque S_0 não é confiável (a taxa de α -olefina baixa ou olefinas longas) onde S_0 e S_1 são fracamente resolvidos

$$- (S_0 + S_1) = 3OI + (2n-3)OI + S_3 = 2nOI + S_3$$

$$OI = ((S_0 + S_1) - S_3) / 2n \text{ (quantidade de } \alpha\text{-olefina)}$$

[00186] - 4º. caso : utilização de ($S_1 + S_2$) porque S_1 e S_2 são mal resolvidos

$$- (S_1 + S_2) = (2n-3)OI + S_3 + 2S_4 \cdot S_2/2 = (2n-3)OI + 2S_4 + S_2/2$$

$$OI = ((S_1 + S_2) - 2S_4 - S_2/2) / (2n-3) \text{ (quantidade de } \alpha\text{-olefina)}$$

[00187] - 5º. caso : utilização de ($S_0 + S_1 + S_2$)

$$- (S_0 + S_1 + S_2) = 2nOI + S_2/2 + 2S_4$$

$$OI = ((S_0 + S_1 + S_2) - S_2/2 - 2S_4) / 2n \text{ (quantidade de } \alpha\text{-olefina)}$$

[00188] Deduz-se, facilmente, a composição do copolímero a partir das quantidades de butadieno e de α -olefina calculadas acima.

2) Análise de um copolímero por RMN ^{13}C :

[00189] A análise dos espectros de RMN ^{13}C dos copolímeros permite identificar mais precisamente a micro-estrutura do copolímero. A partir desta análise de micro-estrutura por RMN (isto é, a quantificação de diferentes seqüências de encadeamentos de unidades "monoméricas", a saber diades ou triades de butadieno

– devido aos butadienos 1,2 / 1,4-cis e 1,4-trans- e de α -olefina), pode-se ter acesso à composição do copolímero e a relação cis / trans da inserção 1,4 do butadieno. Esta análise é apropriada a cada α -olefina.

[00190] Os requerentes escolheram detalhar a análise do espectro de RMN ^{13}C de um copolímero hexeno-butadieno apresentando o conjunto da técnica de atribuição das diferentes linhas do espectro, depois a quantificação da composição do copolímero. Para todas as outras α -olefinas, a apresentação será mais sucinta mas o procedimento seguido é idêntico no caso do hexeno.

[00191] Os requerentes também se contentaram em analisar a zona de carbonos alifáticos (campo elevado) sem se ocupar da zona de carbonos alcênicos (campo baixo) porque ela não acarreta em nenhum ensinamento suplementar.

[00192] Todos os copolímeros estudados neste capítulo tem massas molares relativamente elevadas o que permite evitar ter um espectro de RMN ^{13}C perturbado pelos picos correspondendo às extremidades das cadeias.

2.1) Copolímero hexeno – butadieno

[00193] Obteve-se por RMN ^{13}C o espectro de um copolímero hexeno-butadieno sintetizado por meio do complexo organometálico da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Nd}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, preparado no exemplo 1 e de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA", com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10.

[00194] Reconhece-se, logo a princípio, em 27,83 (linha 4) e 33,10 ppm (linha 5), as linhas características de um carbono (CH_2) situado em α de uma dupla ligação de um butadieno inserido respectivamente em 1,4- cis e 1,4- trans em um encadeamento butadieno – butadieno (caso de um polibutadieno). A 34,5 e 38,4 ppm estão igualmente presentes, em baixa proporção, as linhas características de uma unidade butadieno inserida em 1,2 em um polibutadieno.

[00195] Ao contrário, os sinais característicos de encadeamentos hexeno – hexeno estão ausentes (sem linha 41,17 ppm (CH_2) característico de um encadeamento HH no poli-hexeno).

[00196] Os outros sinais não identificados devem corresponder, portanto, aos encadeamentos hexeno – butadieno (HB) em que o hexeno é isolado (BHB). Ora, a

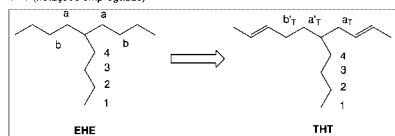
análise dos copolímeros etileno – butadieno obtidos com este catalisador demonstrou que o butadieno ser inseria essencialmente em 1,4- trans. Os requerentes podem esperar encontrar, sobretudo, este tipo de inserção nos copolímeros de butadieno e de α -olefinas.

[00197] Os requerentes procuraram, então, as linhas características de um encadeamento 1,4- trans butadieno / hexeno / 1,4-trans butadieno (THT). Para isto, os requerentes tomaram como ponto de partida os deslocamentos químicos de um encadeamento EHE de um copolímero hexeno – etileno ao qual os requerentes aplicaram incrementos de influência de uma dupla ligação trans (T) que foram determinados em laboratório para os copolímeros etileno – butadieno:

$$\alpha \text{ (trans)} = +2,84; \beta \text{ (trans)} = 0; \gamma \text{ (trans)} = -0,5; \delta \text{ (trans)} = -0,15 \text{ e } \epsilon \text{ (trans)} = -0,04 \text{ ppm}.$$

[00198] Este procedimento é ilustrado pelo esquema A e a tabela 2 abaixo. Ele permitiu identificar oito novos sinais (linhas 1, 2, 5, 6, 9 - 12 do espectro) característicos do encadeamento THT (tabela 2).

[00199] Esquema A: Passagem de um encadeamento EHE a um encadeamento THT (notações empregadas)



[00200] Tabela 2: Deslocamentos químicos calculados e observados das linhas características de um encadeamento THT.

Carbono	δ (EHE) exp.	Incremento	δ (THT) calculado	δ (THT) observado	$\Delta\delta$
aT	34,48 (a)	$\alpha + \delta$	37,17	37,25	+ 0,08

a ₁ '	34,48 (a)	$\beta + \gamma$	33,98	34,20	+ 0,22
b ₁ '	27,30 (b)	$\alpha + \delta$	29,99	30,32	+ 0,33
CH	38,11 (CH)	$\beta + \gamma$	37,61	37,89	+ 0,28
1	14,16 (1)	-	14,16	14,11	- 0,05
2	23,46 (2)	ϵ	23,42	23,33	- 0,09
3	29,54 (3)	$\delta + \epsilon$	29,35	29,41	+ 0,06
4	34,09 (4)	$\delta + \gamma$	33,44	33,61	+ 0,21

[00201] Todos os sinais principais do espectro do copolímero hexeno – butadieno foram assim atribuídos. Duas outras linhas menos intensas (linhas 3 e 7) foram igualmente identificadas como sendo específicas de um encadeamento BHB em que o butadieno foi inserido em 1,4-cis (C).

[00202] Neste caso, somente os carbonos a ou b' são afetados por uma mudança do modo de inserção do butadieno, os outros tem deslocamentos idênticos de modo que a dupla ligação seja cis ou trans. Foi admitido, com efeito, comumente, que os incrementos de influência de uma dupla ligação cis e trans sejam idênticos, salvo para o carbono em α do mesmo.

[00203] Os deslocamentos químicos dos carbonos próximos de uma dupla ligação cis (C) foram obtidos a partir dos determinados por THT por dedução da diferença observada entre um CH₂ em α de uma dupla ligação cis e trans em um polibutadieno ($\Delta \delta = 5,15$ ppm).

[00204] O conjunto dos deslocamentos químicos dos carbonos de um copolímero hexeno- butadieno é apresentado na tabela 3 abaixo (em vista do espectro).

[00205] Tabela 3: Deslocamentos químicos dos carbonos de um copolímero hexeno- butadieno: (ver esquema A acima para as notações)

nº de linhas	Tipo de carbono	Diádes afetadas	δ ppm
12	CH(H)	(T ou C)H	37,89
11	a ₁	HT	37,25
10	a ₁ C + a ₁ '	(T ou C)H	34,20

9	H4	-	33,61
8	α_T	2T(T ou C)	33,10
7	α_C	HC	32,12
6	b'_T	TH	30,32
5	H3	-	29,41
4	α_C	2C(T ou C)	27,83
3	b'_C	CH	25,11
2	H2	-	23,33
1	H1	-	14,11

[00206] Para quantificar as unidades hexeno, os requerentes utilizaram os carbonos H3 (linha 5), H4 (linha 9) ou α' (linha 10), cujos integrais são mais confiáveis do que outros (H1, H2: não completamente relaxados porque no fim da ramificação: CH: NOE diferente...).

[00207] E portanto:

$$H = A_5 = A_9 = A_{10} \text{ (ou a média dos três)}$$

[00208] Para o butadieno, é necessário distinguir as inserções 1,4-cis (C) e 1,4-trans (T).

[00209] Levando-se em conta todos os carbonos em α das duplas ligações, temos:

$$- 2T = 2 T(C \text{ ou } T) + TH = 2 T(C \text{ ou } T) + \overline{TH} + \overline{HT} \text{ (carbonos em } \alpha \text{ de T nas diades butadieno-butadieno e butadieno-hexeno),}$$

$$- 2C = 2 C(C \text{ ou } T) + CH = 2 C(C \text{ ou } T) + \overline{CH} + \overline{HC} \text{ (carbonos em } \alpha \text{ de C).}$$

[00210] Após a atribuição das linhas (ver tabela 3 acima), temos:

$$- 2 T(C \text{ ou } T) = A_6, \overline{TH} + \overline{HT} = "b'_T + a_1" = A_8 + A_{11}$$

$$- 2 C(C \text{ ou } T) = A_4, \overline{CH} + \overline{HC} = "b'_C + a_2" = A_3 + A_7$$

[00211] e portanto

$$2T = A_6 + A_8 + A_{11} \text{ e } 2C = A_4 + A_3 + A_7$$

$$\text{e } 2(T + C) = 2L = A_3 + A_4 + A_6 + A_7 + A_8 + A_{11}$$

[00212] Os requerentes podem, portanto, determinar a taxa de inserção de hexeno do copolímero, assim como as características da estereoquímica de inserção do butadieno:

[00213] - taxa de hexeno:

[00214] $H/(H + L) = 2A_{10} / (2A_{10} + A_3 + A_4 + A_6 + A_7 + A_8 + A_{11})$ (L = 1,4 butadieno) que se deve corrigir levando em conta a taxa de inserção τ do butadieno em 1,2 determinada a partir da RMN¹H e que se torna:

$$\frac{H}{(H + B)} = \frac{2A_{10}}{(2A_{10} + (1/(1-\tau))(A_3 + A_4 + A_6 + A_7 + A_8 + A_{11}))}$$

$$(\tau = H/(H + L + V) = H/(H + (1/(1-\tau))L))$$

[00215] - inserção 1,4 do butadieno:

$$\begin{aligned} &\text{- relação cis / cis + trans no copolímero} = (A_4 + A_3 + A_7) / (A_3 + A_4 + A_6 \\ &+ A_7 + A_8 + A_{11}) \\ &\text{- relação cis / cis + trans nas díades butadieno-butadieno} = A_4 / (A_4 + A_6) \\ &\text{- relação cis / cis + trans nas díades butadieno-hexeno} = (A_3 + A_7) / (A_3 + A_6 + A_7 + A_{11}) \end{aligned}$$

2.2) Copolímero propileno-butadieno:

[00216] Obteve-se, por RMN ¹³C, o espectro de um copolímero propileno-butadieno sintetizado por meio do complexo organometálico da fórmula [Me₂Si(C₆H₅)(C₁₂H₅)NCl](OC₄H₉), preparado no exemplo 1 e de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA", com neodimio / BuLi / HDIBA = 1/10/10.

[00217] Para a atribuição das diferentes linhas (ver tabela 4 abaixo), os requerentes procederam como previamente. Os requerentes não observaram nenhum encadeamento de unidades propileno : estas são sempre isoladas entre duas unidades butadienos.

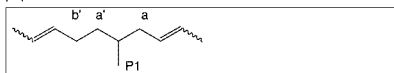
[00218] As notações são ilustradas no esquema B abaixo.

[00219] Tabela 4:

n° de linhas	Tipo de carbono	δ ppm	Díades afetadas
7	a ₁₁	40,29	PT

6	$a'_c + a'_t$	36,95	(T ou C)P
ausente	a_c	35,07	PC
	α_t	33,06	2T(T ou C)
5	metina(P)	33,00	(T ou C)P(T ou C)
4	b'_t	30,45	TP
3	a_c	27,80	2C(T ou C)
2	b'_c	25,23	CP
1	P1	19,57	-

[00220] Esquema B. Anotações para um encadeamento BPB de um copolímero propileno-butadieno.



[00221] A partir destas atribuições, os requerentes determinaram a composição e a micro-estrutura do copolímero:

$$P = A_6$$

$$2T = 2T(C \text{ ou } T) + TP \text{ e } 2C = 2C(C \text{ ou } T) + CP$$

(TP e CP são as diades não orientadas),

$$\text{seja } 2(T+C) = 2T(C \text{ ou } T) + 2C(C \text{ ou } T) + (TP + CP) = (A_5 + A_4) + A_3 + 2A_6$$

[00222] E, portanto, a taxa de propileno é:

[00223] $P/(P+L) = 2A_6 / (A_3 + A_4 + 3A_6)$ ($L = 1,4$ butadieno), que se deve corrigir levando-se em conta a taxa de inserção τ do butadieno em 1,2 determinada a partir de RMN 1H e que se torna:

$$P/(P+B) = 2A_6 / (2A_6 + (1/(1-\tau))(A_3 + A_4))$$

[00224] Com relação à inserção do butadieno, encontra-se facilmente:

- relação cis / cis + trans em os díades butadieno-butadieno = $A_3 / (A_3 + A_5 + A_6)$
 - relação cis / cis + trans em os díades butadieno-propileno = $A_2 / (A_2 + A_4)$

2.3) Copolímero buteno-butadieno:

[00225] Obteve-se por RMN ^{13}C o espectro de um copolímero buteno-butadieno sintetizado por meio do complexo organometálico da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{NdCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, preparado no exemplo 1 e de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA", com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10.]

[00226] A atribuição das linhas deste espectro é descrita na tabela 5 abaixo. O buteno é praticamente sempre isolado entre duas unidades butadieno inseridas em 1,4-trans (TBT). As notações empregadas são idênticas às usadas para o propileno A com a exceção dos carbonos B1 e B2 que correspondem ao grupo alquila lateral.

[00227] Tabela 5:

n° linhas	Tipo de carbono	δ ppm	Diades afetadas
9	metina(B)	39,45	(T ou C)B(T ou C)
8	α_T	36,76	BT
7	$\alpha_C + \alpha_T$	33,64	(T ou C)B
6	α_T	32,96	2T(T ou C)
ausente	α_C	31,54	BC
5	b_T	30,31	TB
4	? (não atribuído)	29,46	?
3	α_C	27,81	2C(T ou C)
2	B2	26,27	-
quase ausente	b_C	25,11	CB
1	B1	11,09	-

[00228] A partir destas atribuições, os requerentes determinaram a composição e a micro-estrutura do copolímero:

- $B = A_5 = A_7 = A_8$ (ou a média dos três)

- $2T = 2 T(C \text{ ou } T) + TB = A_5 + A_6 + 2C = 2 C(C \text{ ou } T) + CB = A_2$

seja $2(T+C) = A_3 + A_5 + A_6$

[00229] E, portanto, a taxa de buteno é:

[00230] $B/(B+L) = 2A_7 / (2A_7 + A_3 + A_5 + A_6)$ (L = 1,4 butadieno), que se deve corrigir levando-se em conta a taxa de inserção τ do butadieno em 1,2 determinada por RMN¹H e que se toma:

$$B/(B + Bu) = 2A_7 / (2A_7 + (1/(1-\tau))(A_3 + A_5 + A_6))$$

[00231] Para a inserção do butadieno, encontra-se:

$$\text{relação cis / cis + trans nas diades butadieno-butadieno} = A_3 / (A_3 + A_5)$$

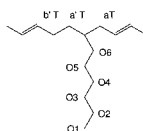
sem 1,4-cis nas diades butadieno-buteno

2.4) Copolímero octeno-butadieno:

[00232] Obtive-se por RMN ¹³C o espectro de um copolímero octeno-butadieno sintetizado por meio do referido complexo organometálico da fórmula $[Me_2Si(C_6H_5)(C_{12}H_5)]NiCl(OC_4H_9)_2$, preparado no exemplo 1 e de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA", com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10.

[00233] A atribuição das linhas deste espectro é descrita na tabela 6 abaixo. O octeno é sempre isolado entre duas unidades butadieno inseridas em 1,4-trans (TOT). O esquema C abaixo ilustra as notações empregadas.

[00234] Esquema C: Anotações para um encadeamento TOT de um copolímero octeno-butadieno:



[00235] Tabela 6:

nº de linhas	Tipo de carbono	δ ppm	Diades afetadas
--------------	-----------------	-------	-----------------

8	metina(O)	37,97	(T ou C)O
7	a _T	37,26	OT
6	a' _C + a' _T	34,20	(T ou C)O
5	O6	34,00	-
4	α _T	33,03	2T(T ou C)
-	O3	32,30	-
ausente	a _C	32,13	OC
-	O4	30,40	-
3	b' _T	30,04	TO
2	α _C	27,83	2C(T ou C)
1	O5	27,13	=
ausente	b' _C	24,79	CO
-	O2	22,94	-
-	O1	14,09	-

[00236] A partir destas atribuições, determinou-se a composição e a micro-estrutura do polímero:

$$-2O = A_1 + A_5$$

$$-2T = 2T(C \text{ ou } T) + TO = A_2 + A_3 + A_7 \text{ e } 2C = 2C(C \text{ ou } T) + CO = A_2$$

$$\text{seja } 2(T+C) = A_2 + A_4 + A_3 + A_7$$

[00237] E, portanto, a taxa do octeno é:

$$[00238] O/(O+L) = (A_1 + A_5) / ((A_1 + A_5) + A_2 + A_4 + A_3 + A_7) \quad (L = 1,4 \text{ butadieno}),$$

que se corrige levando em conta a taxa de inserção τ do butadieno em 1,2 determinada por RMN¹H e que se torna:

$$O/(O+B) = (A_1 + A_5) / ((A_1 + A_5) + (1/(1-\tau))(A_2 + A_4 + A_3 + A_7))$$

[00239] Para a inserção do butadieno, encontra-se:

$$\text{relação cis / cis + trans em os diades butadieno-butadieno} = A_2 / (A_2 + A_4)$$

sem 1,4-cis nas diades butadieno-octeno

2.5) Copolímero hexadeceno-butadieno:

[00240] Obteve-se por RMN ¹³C o espectro de um copolímero hexadeceno-

butadieno sintetizado por meio do referido complexo organometálico da fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{MgCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)$, preparado no exemplo 1 e de um co-catalisador constituído por uma mistura "BuLi / HDIBA", com neodímio / BuLi / HDIBA = 1/10/10.

[00241] A atribuição das linhas deste espectro é descrita na tabela 7 abaixo.

[00242] Tabela 7:

n ^o linhas	Tipo de carbono	δ ppm	Diades afetadas
8	metina(H)	38,00	(T ou C)H
7	a _T	37,26	HT
6	a' _C + a' _T	34,20	(T ou C)H
5	H14	34,02	
4	α _T	33,03	2T(T ou C)
-	H3	32,25	
quase ausente	a _C	32,13	HC
	H12	30,44 - 30,34	-
	H5-H11	30,04	-
3	b' _T	29,98	TH
	H4	29,65	-
2	α _C	27,83	2C(T ou C)
1	H13	27,20	-
ausente	b' _C	24,79	CH
-	H2	22,94	
-	H1	14,09	

[00243] Como com o octeno, o hexadeceno é sempre isolado entre duas unidades butadieno inseridas em 1,4 trans (TH). A partir das diferentes atribuições; deduz-se:

$$- 2\text{H} = \text{A}_1 + \text{A}_5$$

$$- 2\text{T} = 2 \text{T}(\text{C ou T}) + \text{TH} = \text{A}_4 + 2\text{A}_6 \text{ e } 2\text{C} = 2 \text{C}(\text{C ou T}) + \text{CH} = \text{A}_2$$

$$\text{seja } 2(\text{T}+\text{C}) = \text{A}_2 + \text{A}_4 + 2\text{A}_6$$

[00244] E, portanto, a taxa do hexadeceno é:

[00245] $\text{H}/(\text{H}+\text{L}) = (\text{A}_1 + \text{A}_5) / ((\text{A}_1 + \text{A}_5) + \text{A}_2 + \text{A}_4 + 2\text{A}_6)$ (L = 1,4 butadieno) que se deve corrigir levando-se em conta a taxa de inserção τ do butadieno em 1,2

determinada por RMN¹H e que se torna:

$$H/(H + B) = (A_1 + A_3) / ((A_1 + A_3) + (1/(1-\nu))(A_2 + A_4 + 2A_5))$$

[00246] Para a inserção do butadieno, encontra-se:

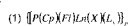
$$\text{relação cis / cis + trans nas diades butadieno-butadieno} = A_2 / (A_2 + A_4)$$

sem 1,4-cis nas diades butadieno-hexadeceno

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalítico, utilizável para a obtenção de um copolímero de um dieno conjugado e de pelo menos uma monoolefina como uma alfa-olefina e/ou etileno, caracterizado pelo fato de que ele compreende:

(i) um complexo organometálico representado pela fórmula genérica seguinte:



onde Ln representa um átomo de lantanídeo de número atômico indo de 57 a 71, ao qual é ligada uma molécula de ligante compreendendo os grupos ciclopentadienila Cp e fluorenila Fl que são, cada um, independentemente substituídos ou não e ligados entre si por uma ponte P de fórmula MR¹R², onde M é um elemento da coluna IVa da classificação periódica de Mendeleev e onde R¹ e R², que podem ser idênticos ou diferentes, representam, cada um, os grupos alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou então os grupos cicloalquila ou fenila tendo de 6 a 20 átomos de carbono,

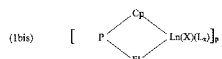
onde X representa um átomo de halogênio podendo ser cloro, flúor, bromo ou iodo,

onde L compreende uma molécula complexante opcional, como um éter, e eventualmente uma molécula substancialmente menos complexante, como o tolueno,

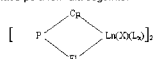
onde p é um inteiro natural igual ou superior a 1 e x é igual ou superior a 0, e

(ii) um co-catalisador pertencendo ao grupo constituído pelos alquil magnésios, alquil lítios, alquil alumínio, os reagentes de Grignard e as misturas destes constituintes.

2. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido complexo organometálico é representado pela fórmula seguinte:



3. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o referido complexo organometálico é tal que p é igual a 2, sendo representado pela fórmula seguinte:



4. Sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que os referidos grupos ciclopentadienila Cp e fluorenila Fl são ambos não substituídos, satisfazendo respectivamente às fórmulas C_5H_5 e C_6H_5 .

5. Sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a referida ponte P satisfaz à fórmula SiR^1R^2 .

6. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que R^1 e R^2 são, cada um, independentemente grupos alquila, tais como grupos metila.

7. Sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o referido complexo organometálico é tal que o lantanídeo Ln é o neodímio.

8. Sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o referido co-catalisador é um alquila magnésio, tal como o butilocetil magnésio, ou uma mistura de um alquila alumínio tal como o hidreto de diisobutil alumínio e de um alquila lítio, tal como o butil lítio que estão presentes em quantidades substancialmente estequiométricas na referida mistura.

9. Sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a referida relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 5, o referido sistema catalítico sendo assim

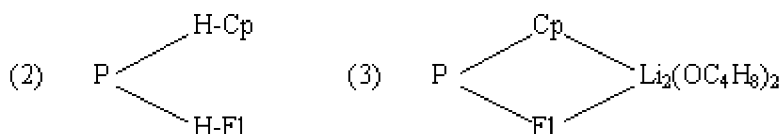
utilizável tal que o referido copolímero resultante apresente uma massa molecular média numérica M_n superior a 30.000 g/mol.

10. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a referida relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 2, o referido sistema catalítico sendo assim utilizável tal que o referido copolímero resultante apresente uma massa molecular média numérica M_n superior a 60.000 g/mol.

11. Processo de preparação de um sistema catalítico do tipo definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) preparar o referido complexo organometálico compreendendo:

(i) reagir com um alquil lítio de uma molécula hidrogenada de ligante, representada pela fórmula (2) seguinte, para obter um sal de lítio satisfazendo à fórmula (3) seguinte:



(ii) reagir em um solvente complexante o referido sal com um tri-halogeneto anidro do referido lantanídeo de fórmula LnX_3 onde X é o referido halogênio,

(iii) evaporar o referido solvente complexante, depois extrair o produto obtido em (ii) em um solvente substancialmente menos complexante que o solvente utilizado em (ii), depois, eventualmente,

(iv) cristalizar o produto extraído em (iii) para obter o referido complexo organometálico totalmente isento do referido solvente complexante, depois

b) adicionar o referido co-catalisador ao referido complexo organometálico preparado em a).

12. Processo de preparação de um sistema catalítico de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma das condições seguintes é verificada:

- o referido alquil lítio usado em a) (i) é o butil lítio, e/ou
- o referido solvente complexante utilizado em a) (ii) é o tetraidrofurano, e/ou
- o referido solvente substancialmente menos complexante usado em a) (iii) é o heptano ou o tolueno.

13. Processo de preparação de um sistema catalítico de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que os referidos grupos ciclopentadienila Cp e fluorenila Fl são ambos não substituídos, satisfazendo respectivamente às fórmulas C_5H_4 e $C_{13}H_8$.

14. Processo de preparação de um sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, caracterizado pelo fato de que a referida ponte P satisfaz à fórmula SiR^1R^2 .

15. Processo de preparação de um sistema catalítico de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que R^1 e R^2 são, cada um, independentemente os grupos alquila, tais como os grupos metila.

16. Processo de preparação de um sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 15, caracterizado pelo fato de que o referido lantanídeo Ln é o neodímio.

17. Processo de preparação de um sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 16, caracterizado pelo fato de que o referido co-catalisador é um alquil magnésio tal como o butil octil magnésio, ou uma mistura de um alquil alumínio tal como hidreto de diisobutil alumínio, e de um alquil lítio tal como o butil lítio, que estão presentes em quantidades substancialmente estequiométricas na referida mistura.

18. Processo de preparação de um sistema catalítico de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 17, caracterizado pelo fato de que a relação molar (número de mols do referido co-catalisador/ número de mols do referido complexo organometálico) é inferior ou igual a 5, o referido sistema catalítico sendo assim utilizável tal que o referido copolímero resultante apresente uma massa molecular média numérica M_n superior a 30.000 g/mol.

19. Processo de preparação de um sistema catalítico de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a referida relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 2, o referido sistema catalítico sendo assim utilizável tal que o referido copolímero resultante apresente uma massa molecular média numérica M_n superior a 60.000 g/mol.

20. Processo de preparação de um copolímero de pelo menos um dieno conjugado e de pelo menos uma monoolefina, compreendendo reagir um sistema catalítico em um solvente hidrocarboneto inerte na presença do referido ou do(s) referido(s) dieno(s) conjugado(s) e da(s) referida(s) monoolefina(s), caracterizado pelo fato de que o referido sistema catalítico é do tipo definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

21. Processo de preparação de um copolímero de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero compreende unidades resultantes de um dieno conjugado, como o butadieno ou o isopreno, e unidades resultantes de pelo menos uma monoolefina pertencendo ao grupo constituído por etileno, alfa-olefinas e compostos vinilaromáticos.

22. Processo de preparação de um copolímero de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero compreende, de acordo com uma taxa molar igual ou superior a 10%, unidades resultantes de uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono.

23. Processo de preparação de um copolímero de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero compreende unidades resultantes do referido dieno conjugado, unidades resultantes de etileno e, de acordo com uma taxa molar igual ou superior a 10%, unidades resultantes de uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono.

24. Processo de preparação de um copolímero de acordo com a reivindicação 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que as unidades resultantes do referido dieno conjugado estão presentes no referido copolímero de acordo com uma taxa molar superior a 40%.

25. Processo de preparação de um copolímero de acordo com qualquer

uma das reivindicações 20 a 24, caracterizado pelo fato de que as unidades resultantes do(s) referido(s) dieno(s) conjugado(s) apresenta(m) uma taxa de encadeamentos trans-1,4 superior a 70%.

26. Processo de preparação de um copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 25, caracterizado pelo fato de que a referida relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 5, tal que a massa molecular média numérica do referido copolímero seja superior a 30.000 g/mol.

27. Processo de preparação de um copolímero de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a referida relação molar (co-catalisador / complexo organometálico) é inferior ou igual a 2, tal que o referido copolímero apresente uma massa molecular média numérica superior a 60.000 g/mol.

28. Copolímero de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono, o referido copolímero sendo susceptível de ser obtido por um processo do tipo definido em qualquer uma das reivindicações 20 a 27, caracterizado pelo fato de que atende simultaneamente às seguintes condições:

- a massa molecular média numérica do referido copolímero é superior a 60.000 g/mol,

- o referido copolímero compreende unidades resultantes do(s) referido(s) dieno(s) conjugado (s) de acordo com uma taxa molar superior a 40% e inferior ou igual a 90%, e unidades resultantes da(s) referida(s) alfa-olefina(s) de acordo com uma taxa molar inferior a 60% e igual ou superior a 10%,

- as referidas unidades resultantes do(s) referido(s) dieno(s) conjugado(s) apresentando uma taxa de encadeamentos trans-1,4 superior a 70%,

- o referido copolímero é desprovido de unidade cíclica, e

- cada unidade resultante da(s) dita(s) alfa-olefinas(s) é inserida na cadeia do dito copolímero entre duas unidades resultantes do dito ou cada dieno conjugado, tal que o conjunto total das unidades do dito copolímero exibe uma distribuição

regular do tipo praticamente alternado.

29. Copolímero de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos uma alfa-olefina, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que compreende unidades resultantes do(s) referido(s) dieno(s) conjugado(s) de acordo com uma taxa molar superior a 60% e inferior ou igual a 80%, e as unidades resultantes da(s) referida(s) alfa-olefina(s) de acordo com uma taxa molar inferior a 40% e igual ou superior a 20%.

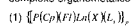
30. Copolímero de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos uma alfa-olefina, de acordo com a reivindicação 28 ou 29, caracterizado pelo fato de ser constituído por um copolímero de dieno conjugado, tal como o butadieno ou o isopreno, e de uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono, tal como o propeno, o buteno, o hexeno ou o octeno.

31. Copolímero de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos uma alfa-olefina, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que ser constituído por um terpolímero de um dieno conjugado, tal como o butadieno ou o isopreno, de etileno e de uma alfa-olefina tendo de 3 a 18 átomos de carbono, tal como o propeno, o buteno, o hexeno ou o octeno.

RESUMO

"SISTEMA CATALÍTICO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM SISTEMA CATALÍTICO E DE UM COPOLÍMERO, E, COPOLÍMERO"

A presente invenção refere-se a um sistema catalítico utilizável para o copolímero de um dieno conjugado e de pelo menos uma monocolefina, um processo de preparação deste sistema catalítico, um processo de preparação de um copolímero de um dieno conjugado e de pelo menos uma monocolefina utilizando este sistema catalítico e este copolímero. Este sistema catalítico compreende: (i) um complexo organometálico representado pela fórmula genérica seguinte:



onde Ln representa um átomo de lantanídeo, ao qual é ligada uma molécula de ligante compreendendo os grupos ciclopentadienila C_p e fluorenila Fl, ligados, entre si, por uma ponte P de fórmula MR^1R^2 , onde M é um elemento de coluna IVA e onde R^1 e R^2 , idênticos ou diferentes, representam, cada um, grupos alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou então os grupos cicloalquila ou fenila tendo de 6 a 20 átomos de carbono, onde X representa um átomo de halogênio podendo ser o cloro, o flúor, o bromo ou o iodo, onde L compreende uma molécula complexante opcional, tal como um éter, e eventualmente uma molécula substancialmente menos complexante, como o tolueno, onde p é um inteiro natural igual ou superior a 1 e x é igual ou superior a 0, e (ii) um co-catalisador pertencendo ao grupo constituído por alquil magnésios, alquil lítios, alquil alumínio, os reagentes de Grignard e as misturas destes constituintes.