



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016014027-3 B1



(22) Data do Depósito: 19/12/2014

(45) Data de Concessão: 23/03/2021

(54) Título: SISTEMA CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO DE UMA OLEFINA, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, POLIOLEFINA E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA MESMA

(51) Int.Cl.: C08F 210/16; C08F 10/06; C08F 4/646; C08F 4/656.

(30) Prioridade Unionista: 02/06/2014 EP 14170828.9; 20/12/2013 EP 13199169.7.

(73) Titular(es): SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.; SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION.

(72) Inventor(es): AURORA ALEXANDRA BATINAS-GEURTS; MARTIN ALEXANDER ZUIDEVELD; RAYMOND GERLOFSMA; HENRICA NORBERTA ALBERTA MARIA STEENBAKKERS-MENTING; PETER DEGENHART.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014078795 de 19/12/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/091981 de 25/06/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/06/2016

(57) Resumo: SISTEMA CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO DE UMA OLEFINA. A presente invenção refere-se a um processo para preparação de sistema catalisador adequado para polimerização de olefina, compreendendo as etapas de: A) fornecer o pró-catalisador obtenível por um processo compreendendo as etapas: i) contatar um composto R_4ZMgX_4 2-z com um composto de silano contendo alcóxi ou arilóxi para dar um primeiro produto de reação intermediário; ii) opcionalmente contatar o produto sólido obtido na etapa i) com pelo menos um composto ativador selecionado do grupo formado pelos compostos doadores de elétron e de alcóxido de metal ativadores; iii) contatar o primeiro ou segundo produtos de reação intermediários obtidos, respectivamente, na etapa i) ou ii), com um composto de Ti que contém halogênio e, opcionalmente, doador de elétron interno para obter o pró-catalisador; B) contatar o pró-catalisador com um cocatalisador e o pelo menos dietilaminotrietoxisilano como doador externo. A invenção refere-se, ainda, a um sistema catalisador obtido ou obtenível pelo processo da presente invenção e a um processo para a preparação de uma poliole-fina pelo contato de pelo menos uma olefina com o sistema catalisador de acordo com a invenção. Em adição, a invenção refere-se à (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"SISTEMA CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO DE UMA OLEFINA, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, POLIOLEFINA E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA MESMA".

[001] A presente invenção refere-se a um sistema catalisador que compreende um pró-catalisador, um cocatalisador e um ou mais doadores de elétron externos.

[002] O sistema catalisador da presente invenção é adequado para a polimerização de olefinas. A invenção também se refere a um processo para a obtenção de uma poliolefina pela aplicação do dito sistema catalisador e a uma poliolefina obtenível pelo dito processo. Em adição, a presente invenção se refere ao uso da dita poliolefina.

[003] Sistemas catalisadores e seus componentes que são adequados para a preparação de uma poliolefina são conhecidos de modo geral. Um tipo de tais catalisadores é geralmente referido como catalisadores de Ziegler-Natta. A expressão "Ziegler-Natta" é conhecida na técnica e se refere tipicamente a sistemas catalisadores que compreendem um composto de catalisador sólido que contém metal de transição (também tipicamente referido como um pró-catalisador); um composto organometálico (também tipicamente referido como um cocatalisador) e, opcionalmente, um ou mais compostos doadores de elétron (por exemplo, doadores de elétron externos).

[004] O composto catalisador sólido que contém um metal de transição compreende um haleto de metal de transição (por exemplo, haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônia, haleto de vanádio) suportado sobre um componente de metal ou metaloide (por exemplo, um composto de magnésio ou um composto de sílica. Uma visão geral de tais tipos de catalisadores é dada, por exemplo, por Pullukat and R. Hoff in Catal. Rev. - Sci. Eng. 41 , vol. 3 e

4, 389-438, 1999. A preparação de tal pró-catalisador está descrita, por exemplo, no W096/32427 A1.

[005] EP 1 783 145 descreve um doador externo de trialcóxissilano de dialquilamina e seu uso na polimerização de olefina que usa catalisadores. US 2005/202958 descreve um doador externo de trialcóxissilano de dialquilamina e seu uso na polimerização de olefina que usa catalisadores. WO 2013/019351 descreve composições de poliolefina semicristalina que compreendem uma poliolefina cristalizável termoplástica e um ou mais compostos de bis-oxalamida de dialquil. EP 1 270 651 descreve filmes poliméricos que compreendem copolímeros de polipropileno aleatórios.

[006] As poliolefinas são conhecidas por emitir voláteis. A fração volátil de um polímero está associada com o conteúdo de oligômeros. As emissões de voláteis a partir dos polímeros estão associadas com riscos ambientais e riscos à saúde. Portanto, há uma necessidade contínua na indústria para reduzir a fração volátil nos polímeros.

[007] Para as poliolefinas, é importante ser capaz de ajustar as propriedades dos materiais de poliolefina e em particular obter combinações de propriedades desejáveis e reduzir as propriedades indesejadas, dependendo da aplicação pretendida. Isso é um problema, já que otimizar uma propriedade da poliolefina geralmente resulta na diminuição de outras propriedades ou a ocorrência de efeitos colaterais indesejados. Com relação aos voláteis, é desejável reduzir a fração volátil em um polímero enquanto as propriedades mecânicas são mantidas.

[008] Outro problema que pode ocorrer com os polímeros é o "blooming". Blooming não é desejado, já que ele afetará negativamente a aparência óptica de um artigo preparado com a dita composição. Outro problema que pode ocorrer é a eletricidade estática que é discutida em detalhes abaixo.

[009] Portanto, é um objetivo da invenção fornecer um sistema catalisador aperfeiçoado para a polimerização de olefinas e um processo para preparar tal sistema.

[0010] É um objetivo adicional da presente invenção fornecer um pró-catalisador que mostre melhor desempenho, na polimerização das olefinas.

[0011] É outro objetivo da invenção reduzir os voláteis nas poliolefinas e/ou reduzir o efeito estático. É de interesse particular reduzir os voláteis enquanto as propriedades mecânicas da poliolefina são mantidas.

[0012] É outro objetivo da invenção fornecer um sistema catalisador que reduza ou evite o blooming nas poliolefinas. É de particular interesse reduzir o blooming enquanto outros parâmetros do polímero são controlados, tais como a fração solúvel em xileno, o que afeta certas propriedades mecânicas do polímero.

[0013] Um ou mais dos objetivos acima mencionados da presente invenção são obtidos pelos vários aspectos da presente invenção.

[0014] A presente invenção está relacionada ao uso de alcóxi alquilamino-silanos, especialmente trietoxissilano de dietilamino (DEATES) como doadores internos em um sistema catalisador de Ziegler-Natta.

[0015] Foi surpreendentemente descoberto pelos presentes inventores que o doador externo de acordo com a presente invenção mostra uma emissão menor e estática reduzida.

Sumário da Invenção

[0016] Em um primeiro aspecto, a presente invenção se refere a um processo para a preparação de um sistema catalisador adequado para a polimerização de uma olefina, o dito processo compreendendo as etapas de:

A) fornecer o dito pró-catalisador obténível através de um

processo que compreende as etapas de:

contatar um composto $R^4_zMgX^{4-2z}$ com um composto de silano que contenha alcóxi ou arilóxi para dar um primeiro produto de reação intermediário, sendo um sólido $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, em que: R^4 é igual a R^1 que é um grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico independentemente selecionado entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses; em que o dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído, pode conter um ou mais heteroátomos e preferivelmente tem entre 1 e 20 átomos de carbono; X^4 e X^1 são selecionados cada um independentemente do grupo que consiste em fluoreto (F-), cloreto (Cl-), brometo (Br-) ou iodeto (I-), preferivelmente cloreto; z está na faixa de maior do que 0 e menor do que 2, sendo $0 < z < 2$;

opcionalmente contatar o $Mg(OR^1)_xX_{2-x}$ obtido na etapa i) com pelo menos um composto ativador selecionado do grupo formado pelos compostos doadores de elétron e de alcóxido de metal ativadores de fórmula $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ ou $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ para obter um segundo produto intermediário; em que M^1 é um metal selecionado do grupo que consiste em Ti, Zr, Hf, Al ou Si; M^2 é um metal que é Si; v é a valência de M^1 ou M^2 ; R^2 e R^3 são cada um, um grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico independentemente selecionado entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses; em que o dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído, pode conter um ou mais heteroátomos e preferivelmente tem entre 1 e 20 átomos de carbono;

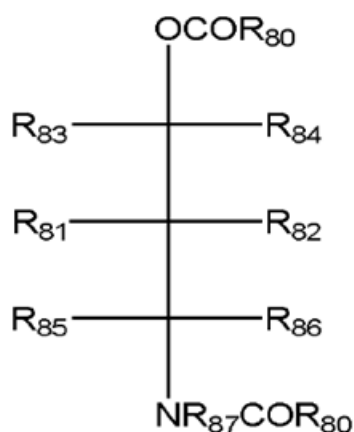
contatar o primeiro ou segundo produtos de reação intermediários obtidos, respectivamente, na etapa i) ou ii), com um composto de Ti que contém halogênio e, opcionalmente, um doador de

elétron interno para obter o dito pró-catalisador;

B) contatar o dito pró-catalisador com um cocatalisador e o pelo menos um doador de elétron externo é dietilaminotrietoxisilano (DEATES) de acordo com a fórmula III.

[0017] Em uma modalidade, o dito processo é essencialmente livre de ftalato.

[0018] Em uma modalidade do dito processo, o doador de elétron interno opcional é um aminobenzoato de acordo com a Fórmula XI.



Fórmula XI

em que:

R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} são selecionados independentemente do grupo que consiste em hidrogênio, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila linear ou ramificada; $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ cicloalquila; $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ arila; e $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ alcarila e um grupo aralquila;

em que R^{81} e R^{82} são cada um, um átomo de hidrogênio e R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} são selecionados independentemente do grupo que consiste em $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila linear ou ramificada; $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ cicloalquila; $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ arila; e $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ alcarila e um grupo aralquila, preferivelmente entre $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila linear ou ramificada e mais preferivelmente entre um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila;

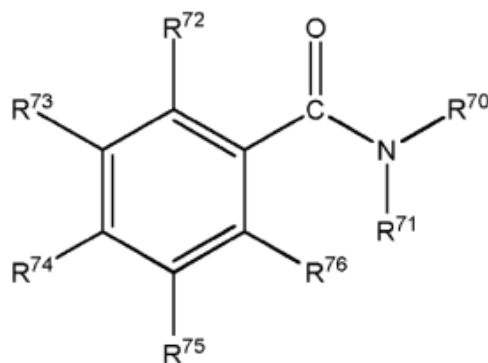
em que quando um de R^{83} e R^{84} e um de R^{85} e R^{86} tem pelo menos um átomo de carbono, então o outro R^{83} e R^{84} e um de R^{85} e

R⁸⁶ é cada um, um átomo de hidrogênio;

em que R⁸⁷ é selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, benzila, benzila substituída e halofenila; e

em que R⁸⁰ é selecionado do grupo que consiste em C₆-C₁₀ arila; e C₇-C₁₀ alcarila e um grupo aralquila; preferivelmente, R⁸⁰ é fenila, benzila, naftila, orto-tolila, para-tolila ou anisol substituídos ou não substituídos e, mais preferivelmente, R⁸⁰ é fenila, preferivelmente em que o doador de elétron interno opcional é selecionado do grupo que consiste em benzoato de 4[benzoil(metil)amino]pentan-2-ila; dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metilamino)heptan-3-ol; benzoato de 4-[benzoil (etil)amino]pentan-2-ila, 4-(metilamino)pentan-2-il bis (4-metóxi)benzoato), benzoato de 3-[benzoil(ciclohexil)amino]-1-fenilbutila, 3[benzoil(propan-2-il)amino]-1-fenilbutila, 4-[benzoil(metil)amino]-1,1,1-trifluopentan-2-ila, dibenzoato de 3-(metilamino)-1,3-difenilpropan-1-ol, dibenzoato de 3-(metil)amino-propan-1-ol; dibenzoato de 3-(metil)amino-2,2-dimetilpropan-1-ol e 4-(metilamino)pentan-2-il-bis-(4-metóxi)benzoato).

[0019] Em uma modalidade do dito processo, o dito opcionalmente um ou mais doadores de elétron interno é ativado por um ativador, preferivelmente quando o ativador é uma benzamida de acordo com a Fórmula X:



Fórmula X

em que

R⁷⁰ e R⁷¹ são, cada um, independentemente selecionados entre hidrogênio ou uma alquila, preferivelmente uma alquila que possui entre 1 e 6 átomos de carbono; R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵ e R⁷⁶ são selecionados independentemente do grupo que consiste em hidrogênio, um heteroátomo tal como um haleto ou um grupo hidrocarbila selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses, em que preferivelmente o ativador é N,N-dimetilbenzamida.

[0020] Em uma modalidade, a benzamida de acordo com a fórmula X está presente no pró-catalisador em uma quantidade entre 0,1 a 4% em peso como determinado usando HPLC, por exemplo, entre 0,1 a 3,5% em peso, por exemplo entre 0,1 a 3% em peso, por exemplo entre 0,1 a 2,5% em peso, por exemplo entre 0,1 a 2% em peso, por exemplo entre 0,1 a 1,5% em peso.

[0021] Em outro aspecto, a presente invenção se refere a um sistema catalisador obtido ou obtenível pelo processo da presente invenção.

[0022] Em outro aspecto, a presente invenção se refere a um processo para a preparação de poliolefina pelo contato de pelo menos uma olefina com o sistema catalisador de acordo com a invenção, em que a olefina é preferivelmente propileno ou uma mistura de propileno e etileno.

[0023] Em outro aspecto, a presente invenção se refere a uma poliolefina obtida ou obtenível pelo processo para a preparação de uma poliolefina de acordo com a presente invenção, preferivelmente um polipropileno de um copolímero de propileno-etileno.

[0024] Em outro aspecto, a presente invenção se refere a uma composição que compreende um copolímero de propileno-etileno que

possui um conteúdo solúvel em xileno (XS) menor do que 7,5% em peso, em que XS é medido de acordo com ASTM D 5492-10 e que possui um aumento da eflorescência ao longo de 21 dias a 50°C de menos do que 12, por exemplo, menos do que 11, em que o aumento da eflorescência ao longo de 21 dias a 50°C é a diferença entre o valor da eflorescência da amostra antes do aquecimento e o valor da eflorescência depois do aquecimento a 50°C por 21 dias e em que o valor da opacidade é medido em um BYK Gardner de acordo com ASTM D 1003-00, procedimento A, em que a quantidade de etileno no copolímero de propileno-etileno está na faixa entre 1 a 8% em peso, com base no copolímero de propileno-etileno.

[0025] Em uma modalidade, a presente invenção se refere a uma composição que compreende um copolímero de propileno-etileno que possui um conteúdo solúvel em xileno (XS) menor do que 7,5% em peso, em que XS é medido de acordo com ASTM D 5492-10.

[0026] Em uma modalidade, a presente invenção se refere a uma composição que possui um aumento da eflorescência ao longo de 21 dias a 50°C de menos do que 12, em que o aumento da eflorescência ao longo de 21 dias a 50°C é a diferença entre o valor da eflorescência da amostra antes do aquecimento e o valor da eflorescência depois do aquecimento a 50°C por 21 dias e em que o valor da eflorescência é medido em um BYK Gardner de acordo com ASTM D 1003-00, procedimento A.

[0027] Em uma modalidade, a presente invenção se refere a uma composição que possui um aumento da eflorescência ao longo de 21 dias a 50°C de menos do que 11.

[0028] Em uma modalidade, a presente invenção se refere a uma composição em que a quantidade de etileno no copolímero de propileno-etileno está na faixa entre 1 a 8% em peso com base no copolímero de propileno-etileno.

[0029] Em outro aspecto, a presente invenção se refere a um artigo formatado que compreende a poliolefina ou a composição de acordo com a presente invenção.

[0030] Em outro aspecto, a presente invenção se refere ao uso da dita poliolefina.

[0031] Esses aspectos e modalidades serão descritos em mais detalhes abaixo.

[0032] O sistema catalisador fornecido pela presente invenção fornece poliolefinas que possuem uma fração volátil reduzida, quando comparadas com polímeros correspondentes produzidos usando os sistemas catalisadores de referência. Em particular, o sistema catalisador é capaz de reduzir voláteis nas poliolefinas enquanto retém as propriedades mecânicas desejadas, em particular a resistência mecânica.

[0033] O sistema catalisador fornecido pela presente invenção também fornece poliolefinas que exibem uma eflorescência reduzida, quando comparadas com polímeros correspondentes produzidos usando os sistemas catalisadores de referência. Em particular, a eflorescência enquanto controla a fração solúvel de xileno que afeta certas propriedades mecânicas do polímero.

Definições

[0034] As definições a seguir são usadas na presente descrição e nas reivindicações para definir o assunto em questão. Outras expressões não citadas abaixo são pretendidas ter o significado comumente aceito na área.

[0035] "Catalisador de Ziegler-Natta" como usado na presente descrição significa: um composto catalisador sólido que contém um metal de transição que compreende um haleto de metal de transição selecionado entre um haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônia, haleto de vanádio, suportado sobre um

composto de metal ou metaloide (por exemplo, um composto de magnésio ou um composto de sílica).

[0036] "Espécie catalítica de Ziegler-Natta" ou "espécie catalítica" como usado na presente descrição significa: uma espécie que contém um metal de transição que compreende um haleto de metal de transição selecionado entre um haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônia, haleto de vanádio.

[0037] "Doador interno" ou "doador de elétron interno" ou "ID" como usado na presente descrição significa: um composto que doa elétron que contém um ou mais átomos de oxigênio (O) e/ou de nitrogênio (N). Esse ID é usado como um reagente na preparação do pró-catalisador sólido. Um doador interno está comumente descrito na técnica anterior para a preparação de um sistema catalisador de Ziegler-Natta suportado por um sólido para polimerização de olefinas; isto é, pelo contato de um suporte que contenha magnésio com um composto de Ti que contenha halogênio e um doador interno.

[0038] "Doador externo" ou "doador de elétron externo" ou "ED" como usado na presente descrição significa: um composto que doa elétron usado como um reagente na polimerização de olefinas. Um ED é um composto adicionado independente do pró-catalisador. Ele não é adicionado durante a formação do pró-catalisador. Ele contém pelo menos um grupo funcional que é capaz de doar pelo menos um par de elétrons a um átomo de metal. O ED pode influenciar as propriedades do catalisador, seus exemplos não limitantes afetando a estereosseletividade do sistema de catalisador na polimerização de olefinas que possuem 3 ou mais átomos de carbono, sensibilidade ao hidrogênio, sensibilidade ao etileno, a aleatoriedade da incorporação de comonômero e a produtividade do catalisador.

[0039] "Ativador" como usado na presente descrição significa: um composto doador de elétron que contém um ou mais átomos de

oxigênio (O) e/ou de nitrogênio (N), que é usado durante a síntese do pró-catalisador antes ou simultaneamente a adição de um doador interno.

[0040] "Composto ativador" como usado na presente descrição significa: um composto usado para ativar o suporte sólido antes de contatá-lo com a espécie catalisadora.

[0041] "Modificador" ou "modificador de metal de transição ou do Grupo 13" como usado na presente descrição significa: um modificador de metal que compreende um metal selecionado entre os metais do Grupo 13 da Tabela Periódica dos Elementos e metais de transição do IUPAC. Onde a descrição das expressões modificador de metal ou modificador baseado em metal é usada, entende-se modificador de metal de transição ou do Grupo 13.

[0042] "Pró-catalisador" ou "componente catalisador" como usados na presente descrição possuem o mesmo significado: um componente de uma composição catalisadora que compreende um suporte sólido, uma espécie catalítica que contém um metal de transição e opcionalmente um ou mais doadores internos.

[0043] "Haleto" como usado na presente descrição significa: um íon selecionado do grupo de fluoreto (F-), cloreto (Cl-), brometo (Br-) ou iodeto (I-).

[0044] "Halogênio" como usado na presente descrição significa: um átomo selecionado do grupo de: flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) ou iodeto (I).

[0045] "Heteroátomo" como usado na presente descrição significa: um átomo diferente de carbono ou hidrogênio. Entretanto, como usado aqui – a menos que especificado de outra maneira, tal como abaixo, - quando "um ou mais heteroátomos" são usados, significa um ou mais de: F, Cl, Br, I, N, O, P, B, S ou Si.

[0046] "Heteroátomos selecionados do grupo 13, 14, 15, 16 ou 17

da Tabela Periódica dos Elementos do IUPAC" como usados na presente descrição significa: um heteroátomo selecionado entre B, Al, Ga, In, Tl [Grupo 13], Si, Ge, Sn, Pb [Grupo 14], N, P, As, Sb, Bi [Grupo 15], O, S, Se, Te, Po [Grupo 16], F, Cl, Br, I, At [Grupo 17].

[0047] "Hidrocarbila" como usado na presente descrição significa: um substituinte que contém hidrogênio e átomos de carbono ou um radical alifático linear, ramificado ou cíclico saturado ou insaturado, tal como alquila, alquenila, alcadienila e alquenila; radical alicíclico, tal como cicloalquila, cicloalcadienila, cicloalquenila; radical aromático tal como um radical monocíclico ou policíclico, assim como suas combinações, tal como alcarila ou aralquila.

[0048] "Hidrocarbila substituída" como usada na presente descrição significa: um grupo hidrocarbila que é substituída por um ou mais grupos substituintes de não hidrocarbila. Um exemplo de substituinte não hidrocarbila é um heteroátomo. São exemplos os grupos alcóxicarbonila (isto é, carboxilato). Quando, na presente descrição, "hidrocarbila" é usada, ele também pode ser "hidrocarbila substituída", a menos que estabelecido de outra maneira.

[0049] "Alquila" como usada na presente descrição significa: um grupo alquila que tem um grupo funcional ou cadeia lateral que consiste em átomos de carbono e de hidrogênio que possui apenas ligações simples. Um grupo alquila pode ser linear ou ramificado e pode ser não substituído ou substituído. Ele pode ou não conter heteroátomos tais como oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), silício (Si) ou enxofre (S). Um grupo alquila também abrange grupos arilalquila em que um ou mais átomos de hidrogênio do grupo alquila tenham sido substituídos por grupos arila,

[0050] "Arila" como usada na presente descrição significa: um grupo arila que tem um grupo funcional ou cadeia lateral derivado de um anel aromático. Um grupo arila pode ser não substituído ou

substituído com grupos hidrocarbila lineares ou ramificados. Ele pode ou não conter heteroátomos tais como oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), silício (Si) ou enxofre (S). Um grupo arila também abrange grupos alcarila em que um ou mais átomos de hidrogênio do anel aromático tenham sido substituídos por grupos alquila.

[0051] "Alcóxido" ou "alcoxila" como usado na presente descrição significa: um grupo funcional ou cadeia lateral obtido de um álcool alquílico. Ele consiste em uma alquila ligada a um átomo de oxigênio negativamente carregado.

[0052] "Arlóxido" ou "ariloxila" ou "fenóxido" como usado na presente descrição significa: um grupo funcional ou cadeia lateral obtido de um álcool arílico. Ele consiste em uma arila ligada a um átomo de oxigênio negativamente carregado.

[0053] "Reagente de Grignard" ou "composto de Grignard" como usado na presente descrição significa: um composto ou uma mistura de compostos da fórmula $R^4_zMgX^{4-2-z}$ (R^4 , z e X^4 são como definidos abaixo) ou ele pode ser um complexo que possui mais clusters de Mg, por exemplo, $R_4Mg_3Cl_2$.

[0054] "Polímero" como usado na presente descrição significa: um composto químico que compreende unidades estruturais repetidas, em que as unidades estruturais são os monômeros.

[0055] "Olefina" como usado na presente descrição significa: um alceno.

[0056] "Polímero baseado em olefina" ou "poliolefina" como usado na presente descrição significa: um polímero de um ou mais alcenos.

[0057] "Polímero baseado em propileno" como usado na presente descrição significa: um polímero de propileno e, opcionalmente, um comonômero.

[0058] "Polipropileno" como usado na presente descrição significa:

um polímero de propileno.

[0059] "Copolímero" como usado na presente descrição significa: um polímero preparado a partir de dois ou mais monômeros diferentes.

[0060] "Monômero" como usado na presente descrição significa: um composto químico que pode ser submetido à polimerização.

[0061] "Termoplástico" como usado na presente descrição significa: capaz de amolecer ou fundir quando aquecido e de endurecer de novo quando resfriado.

[0062] "Composição de polímero" como usado na presente descrição significa: uma mistura de dois ou mais polímeros ou de um ou mais polímeros e um ou mais aditivos.

[0063] " M_w " e " M_n " no contexto da presente invenção significa a proporção do peso molecular ponderado médio M_w e o peso molecular numérico médio M_n de uma amostra, como medido de acordo com ASTM D6474-12.

[0064] "PDI" no contexto da presente invenção significa a proporção entre o peso molecular ponderado médio M_w e o peso molecular numérico médio M_n de uma amostra, como medido de acordo com ASTM D6474-12. Como usado aqui as expressões "PDI" e "índice de polidispersividade" são alternativos.

[0065] "MWD" no contexto da presente invenção significa a distribuição do peso molecular de uma amostra, como representado pela proporção entre o peso molecular ponderado médio M_w e o peso molecular numérico médio M_n de uma amostra, como medido de acordo com ASTM D6474-12. Como usado aqui as expressões "MWD" e "distribuição do peso molecular" são alternativas.

[0066] "XS" como usado na presente descrição significa: a fração solúvel em xileno em termos de percentual de polímero que não precipita depois do resfriamento de uma solução de polímero em

xileno, a dita solução de polímero tendo sido submetida a condições de refluxo, abaixo da temperatura de refluxo, que é igual a temperatura de ebulição do xileno, para 25°C. XS é medida de acordo com a ASTM D5492-10. Como usadas aqui, as expressões "XS" e "fração solúvel em xileno" são alternativas.

[0067] "Eflorescência" como usada na descrição significa a dispersão da luz por um espécime responsável pela redução em contraste dos objetos visualizados através dele. Eflorescência é expressa como o percentual de luz transmitida que é dispersa tal que sua direção se desvia em mais do que um ângulo específico de 2,5° a partir da direção do feixe de luz incidente. Eflorescência é medida de acordo com ASTM D1003-00, procedimento A.

[0068] "Aumento de eflorescência" como usado na presente descrição significa a diferença na eflorescência entre uma medida em uma amostra de acordo com a ASTM D1003-00, procedimento A, quando preparada e uma medida sobre a mesma dita amostra de acordo com a ASTM D1003-00, procedimento A, depois da exposição da dita amostra a uma temperatura de 50°C por um período de 21 dias. Como usadas aqui, as expressões "aumento da eflorescência" e "opacidade" são alternativas.

[0069] "Impacto" ou "desempenho no impacto" ou "resistência ao impacto" como usados na presente descrição é medido pelo teste de impacto de IZod RT de acordo com a ISO 180/A em temperatura ambiente expresso em kJ/m² sobre barras de polipropileno que possuem uma dimensão de 65 x 12,7 x 3,2 milímetros (preparadas pela moldagem por injeção em uma temperatura de fusão de 240°C e uma temperatura do molde de 45°C) usando encaixes tipo A.

[0070] "Módulo de flexão" no contexto da presente invenção significa o módulo de elasticidade de acordo com ASTM D790-10, medido de acordo com o procedimento A.

[0071] "Condições de polimerização" como usado na presente descrição significam: parâmetros de temperatura e pressão dentro de um reator de polimerização adequado para promover a polimerização entre a composição catalisadora e uma olefina para formar o polímero desejado. Essas condições dependem do tipo de polimerização usada.

[0072] "Taxa de produção" ou "rendimento" como usado na presente descrição significa: a quantidade de quilogramas de polímero produzida por grama de composição catalisadora consumida no reator de polimerização por hora, a menos que estabelecido de outra maneira.

[0073] "MFR" como usado na presente descrição significa a taxa de fluidez da massa fundida como medida de acordo com ISO 1133:2005, a 230°C sob uma carga de 2,16 kg. Como usado aqui, as expressões "MFR", "taxa de fluidez" e "taxa de fluidez da massa fundida" são alternativas.

[0074] A menos que estabelecido de outra maneira, quando for determinado que qualquer grupo R é "independentemente selecionado entre", isso significa que quando vários dos mesmos grupos R estão presentes em uma molécula, eles podem ter o mesmo significado ou eles podem não ter o mesmo significado. Por exemplo para o composto R₂M, em que R é selecionado independentemente entre etila ou metila, ambos grupos R podem ser etilas, ambos grupos R podem ser metilas ou um grupo R pode ser etila e o outro grupo R pode ser metila.

[0075] A presente invenção será descrita abaixo em mais detalhes. Todas as modalidades descritas com relação a um aspecto da presente invenção também são aplicáveis aos outros aspectos da invenção, a menos que estabelecido de outra maneira.

[0076] Como determinado acima, o doador externo DEATES de

acordo com a presente invenção mostra um melhor resultado com relação à emissão nas poliolefinas produzidas usando esse doador em um sistema catalisador, em outras palavras exibe uma emissão menor.

[0077] Outra vantagem da presente invenção é que o doador externo de acordo com a invenção mostra um resultado melhor com relação à eflorescência nas poliolefinas produzidas usando esse doador em um sistema catalisador. Elas mostram um efeito melhor com relação à estática.

[0078] A presente invenção está relacionada a dialquilamino-alcoxissilanos especialmente dietilaminotrietoxissilano como doador externo. Uma das funções de um composto doador externo é afetar a estereosseletividade do sistema catalisador na polimerização de olefinas que possuem três ou mais átomos de carbono. Portanto, ele também pode ser referido como um agente de controle da seletividade. Em adição a DEATES, um ou mais doadores externos adicionais podem ser usados no preparo de um sistema catalisador de acordo com a presente invenção.

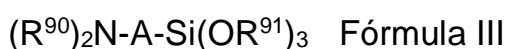
[0079] Misturas de doadores externos podem estar presentes e podem incluir entre cerca de 0,1% em mol a cerca de 99,9% em mol de um primeiro doador externo (DEATES) e entre cerca de 99,9% em mol a cerca de 0,1% em mol de um segundo doador externo ou de um alcoxissilano adicional descrito abaixo (por exemplo, um trialcoxissilano de alquila ou trialcoxissilano de dialquilamina). A combinação de DEATES com outros doadores também pode ser usada. Em uma modalidade, DEATES é o único doador externo usado.

[0080] A proporção molar de alumínio/doador externo no sistema catalisador da polimerização preferivelmente está entre 0,1 e 200; mais preferivelmente entre 1 e 100. Em um catalisador baseado em Ti, a proporção molar de Si/Ti no sistema catalisador pode variar entre 0,1

a 40, preferivelmente entre 0,1 a 20, até mais preferivelmente entre 1 a 20 e o mais preferivelmente entre 2 a 10.

[0081] Os documentos EP1538167 e EP1783145 descrevem um tipo de catalisador de Ziegler-Natta que compreende um composto de organo-silício como doador externo que é representado pela fórmula $\text{Si}(\text{OR}^c)_3(\text{NR}^d\text{R}^e)$, em que R^c é um grupo de hidrocarboneto que possui 1 a 6 átomos de carbono, R^d é um grupo de hidrocarboneto que possui 1 a 12 átomos de carbono ou átomo de hidrogênio e R^e é um grupo de hidrocarboneto que possui 1 a 12 átomos de carbono usados como um doador de elétron externo.

[0082] Outro exemplo de um doador externo adicional adequado de acordo com a presente invenção é um composto de acordo com a Fórmula III. DEATES também está em conformidade com a Fórmula III como discutido abaixo:



[0083] Os grupos R^{90} e R^{91} são cada um, independentemente, uma alquila que tem entre 1 e 10 átomos de carbono. O dito grupo alquila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo alquila pode ser substituído ou não substituído. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 2 e 46 átomos de carbono. Preferivelmente, cada R^{90} é etila. Preferivelmente, cada R^{91} é etila. A é uma ligação direta entre o nitrogênio e silício (em outras palavras, não está presente) ou um espaçador de uma alquila que tem 1 a 10 átomos de carbono. A é preferivelmente uma ligação direta.

[0084] O doador externo que está presente no sistema catalisador de acordo com a presente invenção é dietilamino-trietoxissilano (DEATES) em que A é uma ligação direta, cada R^{90} é etila e cada R^{91} é etila na Fórmula II.

[0085] A presente invenção está relacionada a um catalisador do

tipo Ziegler-Natta. Um pró-catalisador do tipo Ziegler-Natta geralmente compreende um suporte sólido, uma espécie catalítica que contém um metal de transição e opcionalmente um ou mais doadores internos. A presente invenção se refere, além disso, a um sistema catalisador que compreende um pró-catalisador do tipo Ziegler-Natta, um cocatalisador e opcionalmente um doador de elétron externo. A expressão "Ziegler-Natta" é conhecida na técnica.

[0086] O composto catalisador sólido que contém um metal de transição compreende um haleto de metal de transição (por exemplo, haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônia ou haleto de vanádio) suportado sobre um composto de metal ou metaloide (por exemplo, um composto de magnésio ou um composto de sílica).

[0087] Exemplos específicos de vários tipos de catalisador de Ziegler-Natta como descritos abaixo, por exemplo, como descritos em EP 1 273 595 de Borealis Technology, EP 0 019 330 de Dow, US 5.093.415 de Dow e US 6.825,146 de Dow.

[0088] Como exemplos comparativos são usados pró-catalisadores de acordo com documentos da técnica anterior.

[0089] US 4.771.024 (veja o Pró-catalisador IV nos Exemplos da presente descrição) descreve a preparação de um catalisador na coluna 10, linha 61 à coluna 11, linha 9. A seção "fabricação de catalisador em sílica" está incorporada no presente pedido por referência. O processo compreende combinar a sílica seca com uma solução de magnésio carbonatada (dietóxido de magnésio em etanol foi borbulhada com CO₂). O solvente foi evaporado a 85°C. O sólido resultante foi lavado e uma mistura de 50:50 de tetracloreto de titânio e clorobenzeno foi adicionada ao solvente junto com benzoato de etila. A mistura foi aquecida a 100°C e o líquido filtrado. Novamente, TiCl₄ e clorobenzeno foram adicionados, seguido pelo aquecimento e a

filtração. Uma adição final de TiCl_4 e clorobenzeno e cloreto de benzoila foi realizada, seguida pelo aquecimento e a filtração. Depois da lavagem, o catalisador foi obtido.

[0090] WO03/068828 (veja o Pró-catalisador III nos Exemplos da presente descrição) descreve a preparação de um componente catalisador na página 91 "preparação de componentes catalisadores sólidos", cuja seção está incorporada no presente pedido por referência. Cloreto de magnésio, tolueno, epóxi cloropropano e fosfato de tributila foram adicionados sob nitrogênio a um reator, seguido pelo aquecimento. Depois, anidrido ftálico foi adicionado. A solução foi resfriada para -25°C e TiCl_4 foi adicionado por gotejamento, seguido pelo aquecimento. Um doador interno foi adicionado (dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propileno glicol, dipropionato de 1,3-difenil-1,3-propileno glicol ou dipropionato de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propileno glicol) e depois da agitação, foi obtido um sólido que foi lavado. O sólido foi tratado com TiCl_4 em tolueno duas vezes, seguido pela lavagem para obter um componente catalisador.

[0091] US 4.866.022 (veja o Pró-catalisador II nos Exemplos da presente descrição) descreve um componente catalisador que compreende um produto formado por: A. formar uma solução de uma espécie que contenha magnésio a partir de carbonato de magnésio ou carboxilato de magnésio; B. precipitar as partículas sólidas a partir de tal solução que contém magnésio pelo tratamento com um haleto de metal de transição e um organossilano que possui a fórmula: $\text{R}_n\text{SiR}'_{4-n}$, em que $n = 0$ a 4 e em que R é hidrogênio ou uma alquila, um radical haloalquila ou arila que contém cerca de dez átomos de carbono ou um radical halossilila ou haloalquilsilila que contém um a cerca de oito átomos de carbono e R' é OR ou um halogênio; C. precipitar tais partículas sólidas de uma mistura que contém um éter cíclico; e D. tratar as partículas precipitadas com um composto de metal de transição e um doador de elétron. Esse processo para a preparação

de um catalisador está incorporado no presente pedido por referência.

[0092] A presente invenção está relacionada ao assim chamado catalisador de TiNo. Ele é um catalisador de haleto de titânio baseado em magnésio, opcionalmente compreendendo um ou mais doadores internos. Durante o processo de produção de poliolefinas que usam TiNo como pró-catalisador, sob certas condições, pode ocorrer eletricidade estática no reator, levando a efeitos estáticos indesejáveis, tais como um processo mais problemático devido a aderência de um produto pulverizado no agitador e/ou na parede do reator (também conhecida como incrustação e/ou laminação do reator). Foi surpreendentemente descoberto pelos presentes inventores que o uso do doador de elétron DEATES que contém N de acordo com a presente invenção, mostra uma redução na estática durante a reação de polimerização.

[0093] "Estática" como usada na presente descrição significa: efeitos de eletricidade estática que podem ocorrer durante o processo de polimerização no reator, fazendo com que as partículas de catalisador colem nas partes do reator tais como nas paredes do reator e no equipamento de agitação.

[0094] O pró-catalisador do tipo Ziegler-Natta no sistema catalisador de acordo com a presente invenção é obtido pelo processo como descrito no WO 2007/134851 A1. No Exemplo I, o processo está descrito em mais detalhes. O Exemplo I, incluindo todos os sub-exemplos (IA-IE) do WO 2007/134851 está incorporado na presente descrição. Mais detalhes a cerca das modalidades diferentes estão descritos a partir da página 3, linha 29 até a página 14 linha 29 do WO 2007/134851. Essas modalidades estão incorporadas por referência na presente descrição. Esse processo produz o assim chamado pró-catalisador TiNo (veja o Pró-catalisador I nos Exemplos da presente descrição).

[0095] Na parte a seguir da descrição, as diferentes etapas e fases

do processo para a preparação do pró-catalisador de acordo com a presente invenção serão discutidas.

[0096] O processo para a preparação de um pró-catalisador de acordo com a presente invenção compreende as seguintes fases:

–Fase A): preparação de um suporte sólido para o pró-catalisador;

–Fase B): ativação opcional do dito suporte sólido obtido na fase A) usando um ou mais compostos ativadores para obter um suporte sólido ativado;

–Fase C): contatar o dito suporte sólido obtido na Fase A ou o dito suporte sólido ativado da fase B) com uma espécie catalítica, em que a Fase C) compreende um dos seguintes:

contatar o dito suporte sólido obtido na Fase A ou o dito suporte sólido ativado da fase B) com uma espécie catalítica para obter o dito pró-catalisador; ou

contatar o dito suporte sólido obtido na Fase A ou o dito suporte sólido ativado da fase B) com uma espécie catalítica e um ou mais doadores internos para obter o dito pró-catalisador; ou

contatar o dito suporte sólido obtido na Fase A ou o dito suporte sólido ativado da fase B) com uma espécie catalítica e um ou mais doadores internos para obter um produto intermediário; ou

contatar o dito suporte sólido obtido na Fase A ou o dito suporte sólido ativado da fase B) com uma espécie catalítica e um ativador para obter um produto intermediário;

–Fase D) opcional: modificar o dito produto intermediário obtido na Fase C), em que a fase D) compreende um dos seguintes:

modificar o dito produto intermediário obtido na Fase C) com um modificador de metal do Grupo 13 ou de transição no caso em que um doador interno tenha sido usado durante a fase C), a fim de obter um pró-catalisador;

modificar o dito produto intermediário obtido na Fase C) com um modificador de metal do Grupo 13 ou de transição e um ou mais doadores internos no caso em que um ativador tenha sido usado durante a fase C), a fim de obter um pró-catalisador;

[0097] O pró-catalisador assim preparado pode ser usado na polimerização de olefinas usando um doador externo (DEATES) e um cocatalisador.

[0098] As várias etapas usadas para preparar o catalisador de acordo com a presente invenção estão descritas abaixo em mais detalhes.

Fase A: Preparação de um suporte sólido para o catalisador

[0099] No processo da presente invenção, é usado, preferivelmente, um suporte que contenha magnésio. O dito suporte que contém magnésio é conhecido na técnica como um componente típico de um pró-catalisador de Ziegler-Natta. A descrição a seguir explica o processo de preparação do suporte baseado em magnésio. Outros suportes podem ser usados.

[00100] A síntese de suportes que contêm magnésio, tais como compostos de haletos de magnésio, alquil magnésio e aril magnésio e também alcóxi magnésio e arilóxi magnésio para a produção de poliolefina, particularmente para a produção de polipropilenos, está descrita, por exemplo, em US4978648, W096/32427A1, WO01/23441 A1, EP1283 222A1, EP1222 214B1; US5077357; US5556820; US4414132; US5106806 e US5077357, mas o presente processo não está limitado à descrição desses documentos.

[00101] Preferivelmente, o processo para a preparação do suporte sólido para o pró-catalisador de acordo com a presente invenção compreende as seguintes etapas: etapa o) que é opcional e etapa i).

Etapas o) preparação do reagente de Grignard (opcional)

[00102] Um reagente de Grignard, $R^4_zMgX^{4-2-z}$ usado na etapa i)

pode ser preparado pelo contato de magnésio metálico com um haleto orgânico R^4X^4 , como descrito no WO 96/32427 A1 e WO01/23441 A1. Todas as formas de magnésio metálico podem ser usadas, mas preferivelmente é feito uso de magnésio metálico finamente dividido, por exemplo, magnésio em pó. Para obter uma reação rápida, é preferível aquecer o magnésio sob nitrogênio antes do uso.

[00103] R^4 é um grupo hidrocarbila selecionado independentemente entre grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alquilarila ou alcóxicarbonila, em que o dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico e pode ser substituído ou não substituído; o dito grupo hidrocarbila preferivelmente tem entre 1 a 20 átomos de carbono ou suas combinações. O grupo R^4 pode conter um ou mais heteroátomos.

[00104] X^4 é selecionado do grupo que consiste em fluoreto (F-), cloreto (Cl-), brometo (Br-) ou iodeto (I-).

[00105] O valor de z está em uma faixa de maior do que 0 e menor do que 2: $0 < z < 2$. Combinações de dois ou mais haletos orgânicos também podem ser usadas.

[00106] O magnésio e o haleto orgânico R^4X^4 podem ser reagidos um com o outro sem o uso de um dispersante separado; o haleto orgânico R^4X^4 é então usado em excesso.

[00107] O haleto orgânico R^4X^4 e o magnésio também podem ser colocados em contato um com o outro e um dispersante inerte. Exemplos desses dispersantes são: dispersantes alifáticos, alicíclicos ou aromáticos que contêm de 4 até 20 átomos de carbono.

[00108] Preferivelmente, nessa etapa o) da preparação de $R^4_zMgX^{4-2z}$, um éter também pode ser adicionado à mistura de reação. Exemplos de éteres são: éter dietílico, éter diisopropílico, éter dibutílico, éter diisobutílico, éter diisoamílico, éter dialílico, tetra-hidrofurano e anisol. O éter dibutílico e/ou o éter diisoamílico são

preferivelmente usados. Preferivelmente, um excesso de clorobenzeno é usado como o haleto orgânico R^4X^4 . Portanto, o clorobenzeno serve como um dispersante assim como o haleto orgânico R^4X^4 .

[00109] A proporção de haleto orgânico/éter atua sobre a atividade do pró-catalisador. A proporção em volume de clorobenzeno/éter dibutílico pode variar, por exemplo, entre 75:25 e 35:65, preferivelmente entre 70:30 e 50:50.

[00110] Pequenas quantidades de iodo e/ou haleto de alquila podem ser adicionadas para fazer com que a reação entre o magnésio metálico e o haleto orgânico R^4X^4 ocorra em alta taxa. Exemplos de haletos de alquila são o cloreto de butila, brometo de butila e 1,2-dibromoetano. Quando o haleto orgânico R^4X^4 é um haleto de alquila, iodo e 1,2 dibromoetano são preferivelmente usados.

[00111] A temperatura de reação para a etapa o) de preparação de $R^4_zMgX^{4-2-z}$ normalmente está entre 20 e 150°C; o tempo de reação está normalmente entre 0,5 e 20 horas. Depois que a reação para a preparação de $R^4_zMgX^{4-2-z}$ está completa, o produto de reação dissolvido pode ser separado dos produtos residuais sólidos. A reação pode ser misturada. A velocidade de agitação pode ser determinada pela pessoa versada na técnica e deve ser suficiente para agitar os reagentes.

Etapa 1) Reação de um composto de Grignard com um composto de silano

[00112] Etapa i): contatar um composto $R^4_zMgX^{4-2-z}$ – em que R^4 , X^4 e z são como discutidos acima – com um composto de silano que contém alcóxi ou arilóxi para dar um primeiro produto de reação intermediário. O dito primeiro produto de reação intermediário é um suporte sólido que contém magnésio. Deve ser observado que com "contendo alcóxi ou ariloxi" é entendido contendo OR^1 . Em outras palavras, o dito composto de silano que contém alcóxi- ou arilóxi-

compreende pelo menos um grupo OR^1 . R^1 é selecionado do grupo que consiste em um grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses; em que o dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído, pode conter um ou mais heteroátomos e preferivelmente tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00113] Na etapa i), um primeiro produto de reação intermediário é preparado pelo contato dos seguintes reagentes: * um reagente de Grignard – que é um composto ou uma mistura de compostos de fórmula $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ e * um composto de silano que contém alcóxi- ou ariloxi. Exemplos desses reagentes estão descritos, por exemplo, no WO 96/32427 A1 e WO01/23441 A1.

[00114] O composto $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ usado como produto de partida, também é referido como um composto de Grignard. Em $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$, X^4 é preferivelmente cloro ou bromo, mais preferivelmente cloro.

[00115] R^4 pode ser uma alquila, arila, aralquila, alcóxido, fenóxido, etc. ou suas misturas. Exemplos adequados de grupo R^4 são metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, hexila, ciclohexila, octila, fenila, tolila, xilila, mesitila, benzila, fenila, naftila, tienila, indolila. Em uma modalidade preferida da invenção, R^4 representa um grupo aromático, por exemplo, um grupo fenila.

[00116] Preferivelmente, como o composto de Grignard $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ usado na etapa i), é usado um fenil Grignard ou butil Grignard. A seleção de fenil Grignard ou butil Grignard depende dos requisitos.

[00117] Quando um composto de Grignard é usado, um composto de acordo com a fórmula $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ é pretendido. Quando fenil Grignard é usado, um composto de acordo com a fórmula $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ em que R^4 é fenila, por exemplo, $PhMgCl$, é pretendido. Quando butil Grignard é usado, um composto de acordo com a fórmula $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$

em que R^4 é butila, por exemplo, $BuMgCl$ ou $n-BuMgCl$, é pretendido.

[00118] Uma vantagem do uso de fenil Grignard é que ele é mais ativo do que butil Grignard. Preferivelmente, quando butil Grignard é usado, uma etapa de ativação que usa um álcool alifático, tal como metanol, é realizada a fim de aumentar a atividade. Tal etapa de ativação pode não ser necessária com o uso de fenil Grignard. Uma desvantagem do uso de fenil Grignard é que os produtos remanescentes de benzeno podem estar presentes e que ele é mais caro e, portanto, comercialmente menos interessante.

[00119] Uma vantagem do uso de butil Grignard é que ele é isento de benzeno e é comercialmente mais interessante devido ao menor preço. Uma desvantagem do uso de butil Grignard é que afim de ter uma alta atividade, é necessária uma etapa de ativação.

[00120] O processo para preparar um pró-catalisador para uso em uma modalidade da presente invenção pode ser realizado usando qualquer composto de Grignard, mas os dois estabelecidos acima são os dois mais preferidos.

[00121] No composto de Grignard de fórmula $R^4_zMgX^{4-2z}$, z é preferivelmente cerca de 0,5 a 1,5.

[00122] O composto $R^4_zMgX^{4-2z}$ pode ser preparado em uma etapa opcional (etapa o) que é discutida acima, precedendo a etapa i) ou pode ser obtido a partir de um processo diferente.

[00123] Está explicitamente observado que é possível que o composto de Grignard usado na etapa i) pode ter alternativamente uma estrutura diferente, por exemplo, pode ser um complexo. Tais complexos já são conhecidos pela pessoa versada na técnica; um exemplo particular de tais complexos é $Fenill_4Mg_3Cl_2$.

[00124] O silano que contém alcóxi- ou arilóxi- usado na etapa i) é preferivelmente um composto ou mistura de compostos com a fórmula geral $Si(OR^5)_{4-n}R^6_n$, em que deve ser observado que o grupo R^5 é igual

ao grupo R¹. O grupo R¹ se origina do grupo R⁵ durante a síntese do primeiro produto de reação intermediário.

[00125] R¹ é um grupo hidrocarbila independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mas preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 6 átomos de carbono, tal como, por exemplo, metila, etila, n-propila, i-propila, isopropila, n-butila, i-butila, t-butila sec-butila, pentila ou hexila; mais preferivelmente, selecionado entre etila e metila.

[00126] R⁶ um grupo hidrocarbila independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mas preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 6 átomos de carbono, tal como, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila,

n-butila, sec-butila, isobutila, t-butila ou ciclopentila.

[00127] O valor de n está na faixa de 0 até 4, preferivelmente 0 até 1, inclusive.

[00128] Exemplos de compostos de silano adequados incluem tetrametoxissilano, tetraetoxissilano, metiltrimetoxissilano, metiltributoxissilano, feniltrietóxi-silano, dietildifenoxyssilano, n-propiltriethoxyssilano, diisopropildi-metoxissilano, diisobutildimetoxissilano, n-propiltrimetoxissilano, ciclo-hexil-metildimetoxissilano, dicitlopentildimetóxi-silano, isobutilisopropildimetoxil-silano, fenil-trimetoxissilano, difenil-dimetoxissilano, trifluoropropilmetil-dimetoxissilano, bis(perhidroisoquinolino)-dimetoxissilano, dicitlohexildimetóxi-silano, dinorbornil-dimetoxissilano, di(n-propil)dimetoxissilano, di(iso-propil)-dimetoxissilano, di(n-butil)dimetoxissilano e/ou di(iso-butil)dimetoxissilano.

[00129] Preferivelmente, tetraetoxissilano é usado como o composto de silano na preparação do composto que contém Mg sólido durante a etapa i) no processo de acordo com a presente invenção.

[00130] Preferivelmente, na etapa i) o composto de silano e o composto de Grignard são introduzidos simultaneamente em um dispositivo de mistura para resultar em partículas do primeiro produto intermediário de reação que possui uma morfologia vantajosa. Isso, por exemplo, está descrito no WO 01/23441 A1. Aqui, "morfologia" não se refere apenas a forma das partículas do composto de magnésio sólido e o catalisador feito a partir dele, mas também à distribuição de tamanho de partícula (também caracterizado como intervalo, ou seja, um indicador quanto a amplitude da distribuição de tamanho de partícula como medida de acordo com ISSO 13320:2009), seu conteúdo de finos, fluidez do pó e densidade do concentrado (ou seja, o peso por unidade de volume

de um material, incluindo os espaços vazios inerentes ao material quando testado; medido como a densidade aparente de acordo com ASTM D1895-96 Reaprovada 2010-e1, método de teste A) das partículas do catalisador. Além disso, é bem sabido que um pó de poliolefina produzido no processo de polimerização usando um sistema catalisador baseado em tal pró-catalisador, tem uma morfologia similar a do pró-catalisador (o assim chamado "efeito de réplica"; veja, por exemplo, S. van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Elsevier 1990, p. 8-10). Consequentemente, partículas de polímero quase redondas são obtidas com uma proporção entre comprimento/diâmetro (L/D) menor do que 2 e com boa fluidez do pó.

[00131] Como discutido acima, os reagentes são introduzidos simultaneamente. Com "introduzidos simultaneamente" entende-se que a introdução do composto de Grignard e o composto de silano é feita de tal forma que a proporção molar de Mg/Si não varia substancialmente durante a introdução desses compostos no dispositivo de misturação, como descrito no WO 01/23441 A1.

[00132] O composto de silano e o composto de Grignard podem ser introduzidos continuamente ou em lotes ao dispositivo de misturação. Preferivelmente, ambos compostos são introduzidos continuamente ao dispositivo de misturação.

[00133] O dispositivo de misturação pode ter várias formas; ele pode ser um dispositivo no qual o composto de silano é pré-misturado com o composto de Grignard, o dispositivo de misturação também pode ser um reator com agitação, no qual a reação entre os compostos ocorre. Os componentes separados podem ser alimentados no dispositivo de misturação por meio de bombas peristálticas.

[00134] Preferivelmente, os compostos são pré-misturados antes que a mistura seja introduzida no reator para a etapa i). Dessa forma,

um pró-catalisador é formado com uma morfologia que leva à partículas de polímero com a melhor morfologia (alta densidade do concentrado, distribuição limitada de tamanho de partícula, (virtualmente) sem finos, excelente fluidez).

[00135] A proporção molar entre Si/Mg durante a etapa i) pode variar entre 0,2 a 20. Preferivelmente, a proporção molar entre Si/Mg é de 0,4 para 1,0.

[00136] O período de pré-misturação dos reagentes na etapa de reação acima indicada pode variar entre amplos limites, por exemplo, 0,1 a 300 segundos. Preferivelmente, a pré-misturação é realizada durante 1 a 50 segundos.

[00137] A temperatura durante a etapa de pré-misturação dos reagentes não é especificamente crítica e pode, por exemplo, variar entre 0 e 80°C; preferivelmente, a temperatura está entre 10°C e 50°C.

[00138] A reação entre os ditos reagentes pode, por exemplo, ocorrer em uma temperatura entre -20°C e 100°C; por exemplo, em uma temperatura entre 0°C a 80°C. O tempo de reação está, por exemplo, entre 1 e 5 horas.

[00139] A velocidade da mistura durante a reação depende do tipo do reator usado e da escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada pela pessoa versada na técnica. Como um exemplo não limitante, a mistura pode ser realizada em uma velocidade de mistura entre 250 a 300 rpm. Em uma modalidade, quando é usada uma lâmina de agitação, a velocidade de mistura está entre 220 e 280 rpm e quando é usado um agitador com hélice, a velocidade de mistura está entre 270 e 330 rpm. A velocidade do misturador pode ser aumentada durante a reação. Por exemplo, durante a alimentação, a velocidade da agitação pode ser aumentada a cada hora em 20 a 30 rpm.

[00140] O primeiro produto intermediário de reação obtido a partir

da reação entre o composto de silano e o composto de Grignard é geralmente purificado pela decantação ou filtração seguida pela lavagem com um solvente inerte, por exemplo, um solvente de hidrocarboneto com, por exemplo, 1 a 20 átomos de carbono, como pentano, isso-pentano, hexano ou heptano. O produto sólido pode ser armazenado e usado posteriormente como uma suspensão no dito solvente inerte. Alternativamente, o produto pode ser seco, preferivelmente parcialmente seco e preferivelmente sob condições moderadas; por exemplo, em temperatura e pressão ambientes.

[00141] O primeiro produto intermediário de reação obtido por essa etapa i) pode compreender um composto de fórmula $Mg(OR^1)_xX^{1}_{2-x}$, em que:

[00142] R^1 um grupo hidrocarbila independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mas preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 6 átomos de carbono. Mais preferivelmente, selecionado entre etila e metila.

[00143] X^1 é selecionado do grupo que consiste em fluoreto (F-), cloreto (Cl-), brometo (Br-) ou iodeto (I-). Preferivelmente, X^1 é cloreto ou brometo e mais preferivelmente, X^1 é cloreto.

[00144] O valor de x está em uma faixa de maior do que 0 e menor do que 2: $0 < x < 2$. O valor para x está preferivelmente entre 0,5 e 1,5.

Fase B: Ativação do dito suporte sólido para o catalisador

[00145] Essa etapa de ativação do dito suporte sólido para o pró-catalisador é uma etapa opcional que não é necessária, mas é preferida, na presente invenção. Se essa etapa de ativação é realizada, preferivelmente o processo de ativação do dito suporte sólido compreende a seguinte etapa ii). Essa fase pode compreender um ou mais estágios.

Etapa ii): ativação do composto de magnésio sólido

[00146] Etapa ii): contatar o $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ sólido com pelo menos um composto de ativação selecionado do grupo formado pelos compostos ativadores de doadores de elétron e de alcóxido de metal de fórmula $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ ou $M^2(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ em que:

[00147] R^2 um grupo hidrocarbila independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mas preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 6 átomos de carbono, tal como, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutil, t-butila, pentila ou hexila; o mais preferivelmente, selecionado entre etila e metila.

[00148] R^3 um grupo hidrocarbila independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O

dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mas preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 6 átomos de carbono; mais preferivelmente selecionado entre metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutil, t-butila e ciclopentila.

[00149] M^1 é um metal selecionado do grupo que consiste em Ti, Zr, Hf, Al ou Si; v é a valência de M^1 ; M^2 é um metal que é Si; v é a valência de M^2 e w é menor do que v .

[00150] Os doadores de elétron e os compostos de fórmula $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ ou $M^2(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ também podem ser referidos como compostos ativadores.

[00151] Nessa etapa, um ou ambos os tipos de compostos ativadores (ou seja, doador de elétron ou alcóxidos de metal ativadores) podem ser usados.

[00152] A vantagem do uso dessa etapa de ativação antes de contatar o suporte sólido com o composto de titânio que contém halogênio (fase C do processo) é que é obtido um maior rendimento de poliolefinas por grama de pró-catalisador. Além disso, a sensibilidade ao etileno do sistema catalisador na copolimerização do propileno e etileno também está aumentada devido a essa etapa de ativação. Essa etapa de ativação está descrita em detalhes no WO2007/134851 da presente requerente.

[00153] Exemplos de doadores de elétron ativadores adequados que podem ser usados na etapa ii) são conhecidos da pessoa versada

na técnica e descritos aqui abaixo, isto é, incluem ácidos carboxílicos, anidridos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, haletos de ácidos carboxílicos, álcoois, éteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilas, aldeídos, alcóxidos, sulfonamidas, tio éteres, tio ésteres e outros compostos orgânicos que contêm um ou mais heteroátomos, tais como nitrogênio, oxigênio, enxofre e/ou fósforo.

[00154] Preferivelmente, um álcool é usado como o doador de elétron ativador na etapa ii). Mais preferivelmente, o álcool é um álcool alifático ou aromático linear ou ramificado que possui 1 a 12 átomos de carbono. Até mais preferivelmente, o álcool é selecionado entre metanol, etanol, butanol, isobutanol, hexanol, xilenol e álcool benzílico. O mais preferivelmente, o álcool é etanol ou metanol, preferivelmente etanol.

[00155] Ácidos carboxílicos adequados como doador de elétron ativador podem ser alifáticos ou (parcialmente) aromáticos. Exemplos incluem ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido isobutanoico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido ciclo-hexanoico monocarboxílico, ácido cis-1,2-ciclo-hexanoico dicarboxílico, ácido fenilcarboxílico, ácido toluenocarboxílico, ácido naftaleno carboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e/ou ácido trimelítico.

[00156] Os anidridos dos ácidos carboxílicos acima mencionados podem ser citados como exemplos de anidridos de ácido carboxílico, tais como anidrido de ácido acético, anidrido de ácido butírico e anidrido de ácido metacrílico.

[00157] Exemplos adequados de ésteres dos ácidos carboxílicos acima mencionados são formatos, por exemplo, formato de butila; acetatos, por exemplo, acetato de etila e acetato de butila; acrilatos, por exemplo, acrilato de etila, metacrilato de metila e metacrilato de isobutil; benzoato, por exemplo, benzoato de metila e benzoato de

etila; metil-p-toluato; naftalato de etila e ftalatos, por exemplo, ftalato de monometila, ftalato de dibutila, ftalato de diisobutila, ftalato de dialila e/ou ftalato de difenila.

[00158] Exemplos adequados de haletos de ácido carboxílico como doadores de elétron ativadores são os haletos dos ácidos carboxílicos mencionados acima, por exemplo, cloreto de acetila, brometo de acetila, cloreto de propionila, cloreto de butanoíla, iodeto de butanoíla, brometo de benzoíla, cloreto de p-toluíla e/ou dicloreto de ftaloíla.

[00159] Álcoois adequados são álcoois alifáticos lineares ou ramificados como 1 a 12 átomos de C ou álcoois aromáticos. Exemplos incluem, metanol, etanol, butanol, isobutanol, hexanol, xilenol e álcool benzílico. Os álcoois podem ser usados sozinhos ou em combinação. Preferivelmente, o álcool é etanol ou hexanol.

[00160] Exemplos de éteres adequados são os diéteres, tais como 2-etil-2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano e/ou 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. Os éteres cíclicos tais como o tetra-hidrofurano (THF) ou tri-éteres podem ser usados.

[00161] Exemplos adequados de outros compostos orgânicos que contêm um heteroátomo para uso como doador de elétron ativador incluem 2,2,6,6-tetrametil piperidina, 2,6-dimetilpiperidina, piridina, 2-metilpiridina, 4-metilpiridina, imidazol, benzonitrila, anilina, dietilamina, dibutilamina, dimetilacetamida, tiofenol, 2-metil tiofeno, isopropil mercaptano, dietiltioéter, difeniltioéter, tetra-hidrofurano, dioxano, dimetiléter, éter dietílico, anisol, acetona, trifenilfosfina, trifenilfosfita, dietilfosfato e/ou difenilfosfato.

[00162] Exemplos de alcóxidos de metal adequados para uso na etapa ii) são os alcóxidos de metal das fórmulas: $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ ou $M^2(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ em que M^1 , M^2 , R^2 , R^3 , v e w são como definidos aqui. R^2 e R^3 também podem ser grupos de hidrocarbonetos aromáticos, opcionalmente substituídos, por exemplo, com grupos alquila e podem conter, por exemplo, entre 6 a 20 átomos de carbono.

R^2 e R^3 compreendem preferivelmente 1 a 12 ou 1 a 8 átomos de carbono. Em modalidades preferidas, R^2 e R^3 são etila, propila ou butila; mais preferivelmente todos os grupos são grupos etila.

[00163] Preferivelmente, M^1 no dito composto ativador é Ti ou Si. Compostos que contêm Si adequados como compostos ativadores são os mesmos como listados acima para a etapa i).

[00164] O valor de w é preferivelmente 0, o composto ativador sendo, por exemplo um tetralcóxido de titânio contendo de 4 a 32 átomos de carbono no total a partir de quatro grupos alcóxila. Os grupos de alcóxido no composto pode ser os mesmos ou podem diferir independentemente. Preferivelmente, pelo menos um dos grupos alcóxila no composto é um grupo etóxila. Mais preferivelmente o composto é um tetralcóxido, tal como tetralcóxido de titânio.

[00165] Uma combinação de um composto de $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ ou $M^2(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ com um doador de elétron é preferivelmente como composto de ativação para obter o sistema catalisador que, por exemplo, mostra alta atividade e do qual a sensibilidade ao etileno pode ser afetada pela seleção do doador interno; o que é especificamente vantajoso no preparo de copolímeros de, por exemplo, propileno e etileno.

[00166] Preferivelmente, um composto baseado em Ti, por exemplo, tetraetóxido de titânio, é usado junto com um álcool, como etanol ou hexanol ou com um composto de éster, como acetato de etila (EA), benzoato de etila (EB) ou um éster de ftalato ou junto com um éter, como éter dibutílico (DBE) ou piridina.

[00167] Se dois ou mais compostos ativadores são usados na etapa ii), sua ordem de adição não é crítica, mas pode afetar o desempenho do catalisador dependendo dos compostos usados. Uma pessoa versada na técnica pode otimizar sua ordem de adição com base em alguns experimentos. Os compostos da etapa ii) podem ser

adicionados juntos ou sequencialmente.

[00168] Preferivelmente, um composto doador de elétron é adicionado primeiro ao composto com a fórmula $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$, onde depois um composto de fórmula $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ ou $M^2(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ como aqui definido é adicionado. Os compostos ativadores são, preferivelmente, adicionados lentamente, por exemplo, durante um período de 0,1 a 6, preferivelmente durante 0,5-4 horas, o mais preferivelmente durante 1 a 2,5 horas, cada um.

[00169] O primeiro produto intermediário de reação que é obtido na etapa i) pode ser contatado – quando mais do que um composto ativador é usado – em qualquer sequência com os compostos de ativação. Em uma modalidade, um doador de elétron ativador é adicionado primeiro ao primeiro produto intermediário de reação e então o composto $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ ou $M^2(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ é adicionado; nessa ordem, nenhuma aglomeração de partículas sólidas é observada. Os compostos na etapa ii) são preferivelmente adicionados lentamente, por exemplo durante um período de 0,1 a 6, preferivelmente durante 0,5-4 horas, o mais preferivelmente durante 1 a 2,5 horas, cada um.

[00170] A proporção molar do composto ativador para $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ pode variar entre limites amplos e, por exemplo, está entre 0,02 e 1,0. Preferivelmente, a proporção está entre 0,05 e 0,5, mais preferivelmente entre 0,06 e 0,4 ou até entre 0,07 e 0,2.

[00171] A temperatura da etapa ii) pode estar na faixa entre $-20^{\circ}C$ a $70^{\circ}C$, preferivelmente entre $-10^{\circ}C$ a $50^{\circ}C$, mais preferivelmente na faixa entre $-5^{\circ}C$ a $40^{\circ}C$ e o mais preferivelmente na faixa entre $0^{\circ}C$ e $30^{\circ}C$.

[00172] Preferivelmente, pelo menos um dos componentes de reação é alimentado por vez, por exemplo, durante 0,1 a 6, preferivelmente durante 0,5 a 4 horas, mais particularmente durante 1

a 2,5 horas. O tempo de reação depois que os compostos ativadores foram adicionados está preferivelmente entre 0 e 3 horas.

[00173] A velocidade de mistura durante a reação depende do tipo e da escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada pela pessoa versada na técnica e deve ser suficiente para agitar os reagentes.

[00174] O dispersante inerte usado na etapa ii) é preferivelmente um solvente de hidrocarboneto. O dispersante pode ser, por exemplo, um hidrocarboneto alifático ou aromático com 1 a 20 átomos de carbono. Preferivelmente, o dispersante é um hidrocarboneto alifático, mais preferivelmente pentano, isopentano, hexano ou heptano, heptano sendo o mais preferido.

[00175] Partindo de um produto que contém Mg sólido de morfologia controlada obtido na etapa i), a dita morfologia não é negativamente afetada durante o tratamento com o composto ativador durante a etapa ii). O segundo produto intermediário de reação sólido obtido na etapa ii) é considerado ser um aduto do composto que contém MG e o pelo menos um composto ativador como definido na etapa ii) e ainda é de morfologia controlada.

[00176] O segundo produto intermediário de reação sólido obtido depois da etapa ii) pode ser um sólido e pode ser adicionalmente lavado, preferivelmente também com o solvente usado como dispersante inerte e armazenado e usado posteriormente como uma suspensão no dito solvente inerte. Alternativamente, o produto pode ser seco, preferivelmente parcialmente seco, preferivelmente lentamente e sob condições moderadas; por exemplo, em temperatura e pressão ambiente.

Fase C: Contatar o dito suporte sólido com a espécie catalítica e opcionalmente um ou mais doadores internos e/ou ativador

[00177] Fase C: contatar o suporte sólido com a espécie catalítica.

Essa etapa pode ter diferentes formas, tais como i) contatar o dito suporte sólido com a espécie catalítica para obter o dito pró-catalisador; ii) contatar o dito suporte sólido com a espécie catalítica e um ou mais doadores internos para obter o dito pró-catalisador; iii) contatar o dito suporte sólido com a espécie catalítica e um ou mais doadores internos para obter um produto intermediário; iv) contatar o dito suporte sólido com a espécie catalítica e um doador ativador para obter um produto intermediário.

[00178] O contato do suporte sólido com a espécie catalítica pode compreender vários estágios (por exemplo, I, II e/ou III). Durante cada um desses estágios consecutivos do suporte sólido é contatado com a dita espécie catalítica. Em outras palavras, a adição ou a reação da dita espécie catalítica pode ser repetida um ou mais vezes. A mesmo ou uma espécie catalítica diferente pode ser usada durante esses estágios.

[00179] Esses estágios podem ser divididos durante a Fase C (por exemplo, etapa iii) e Fase D (por exemplo, etapa v) ou etapa v-a) e v-b). É possível que a Fase C compreenda um ou mais estágios e que a Fase D compreenda também um ou mais estágios.

[00180] Por exemplo, durante o estágio I na fase C (etapa ii), o suporte sólido (primeiro intermediário) ou o suporte sólido ativado (segundo intermediário) é contatado primeiro com a dita espécie catalítica e opcionalmente subsequentemente com um ou mais doadores internos e opcionalmente um ativador. Quando um segundo estágio está presente, durante o estágio II (na Fase C ou Fase D), o produto intermediário obtido do estágio I será contatado com uma espécie catalítica adicional que pode ser igual ou diferente da espécie catalítica adicionada durante o primeiro estágio e, opcionalmente, um ou mais doadores internos e opcionalmente um ativador.

[00181] No caso em que os três estágios estão presentes, em uma modalidade, o estágio III é v) da Fase D que é preferivelmente uma

repetição do estágio I ou pode compreender o contato do produto obtido a partir da fase II com ambos, uma espécie catalítica (que pode ser igual ou diferente como acima) e um ou mais doadores internos. Em outras palavras, um doador interno pode ser adicionado durante cada um desses estágios ou durante dois ou mais desses estágios. Quando um doador interno é adicionado durante mais do que um estágio, ele pode ser um doador interno igual ou diferente. Em uma modalidade o estágio I é a etapa iii) da Fase C, o estágio II é a etapa v-a) da Fase D e o estágio III é a etapa v-b) da Fase D.

[00182] Um ativador de acordo com a presente invenção – se usado – pode ser adicionado durante o estágio I ou estágio II ou estágio III. Um ativador também pode ser adicionado durante mais do que um estágio.

[00183] Preferivelmente, o processo de contato do suporte sólido com a espécie catalítica e um doador interno compreende a seguinte etapa iii).

Etapa iii) reação do suporte sólido com um haleto de metal de transição

[00184] Etapa iii) reação do suporte sólido com o haleto de metal de transição (por exemplo, haleto de titânio, cromo, háfnio, zircônia ou vanádio), mas preferivelmente haleto de titânio. Na discussão abaixo apenas o processo para um pró-catalisador de Ziegler-Natta baseado em titânio é descrito, entretanto, a presente invenção também é aplicável a outros tipos de pró-catalisadores de Ziegler-Natta.

[00185] Etapa iii): contatar o primeiro ou segundo produto intermediário de reação, obtido respectivamente na etapa i) ou ii), com um composto de Ti que contém halogênio e opcionalmente um doador de elétron interno ou ativador para obter um terceiro produto intermediário.

[00186] Etapa iii) pode ser realizada depois da i) sobre o primeiro

produto intermediário ou depois da etapa ii) sobre o segundo produto intermediário.

[00187] A proporção molar na etapa ii) do metal de transição para o magnésio está preferivelmente entre 10 e 100, o mais preferivelmente entre 10 e 50.

[00188] Preferivelmente, um doador de elétron interno também está presente durante a etapa iii). Misturas de doadores de elétron internos também podem ser usadas. Exemplos de doadores de elétron internos estão descritos abaixo.

[00189] A proporção molar do doador de elétron interno em relação ao magnésio pode variar entre limites amplos, por exemplo, entre 0,02 e 0,75. Preferivelmente, essa proporção molar está entre 0,05 e 0,4; mais preferivelmente entre 0,1 e 0,4; e o mais preferencialmente entre 0,1 e 0,3.

[00190] Durante o contato do primeiro ou segundo produtos intermediários e o composto de titânio que contém halogênio, um dispersante inerte é preferivelmente usado. O dispersante é preferivelmente escolhido tal que virtualmente todos os produtos colaterais formados são dissolvidos no dispersante. Dispersantes adequados incluem por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e solventes aromáticos halogenado com, por exemplo, 4 a 20 átomos de carbono. Exemplos incluem tolueno, xileno, benzeno, heptano, o-clorotolueno e clorobenzeno.

[00191] A temperatura da reação durante a etapa iii) está preferivelmente entre 0°C e 150°C e mais preferivelmente entre 100°C e 140°C. O mais preferivelmente, a temperatura de reação está entre 110°C e 125°C.

[00192] O tempo de reação durante a etapa iii) está preferivelmente entre 10 minutos e 10 horas. No caso em que vários estágios estão presentes, cada estágio pode ter um tempo de reação entre 10

minutos e 10 horas. O tempo de reação pode ser determinado pela pessoa versada na técnica com base no tipo e na escala do reator e os sistemas catalisadores.

[00193] A velocidade da mistura durante a reação depende do tipo do reator usado e da escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada pela pessoa versada na técnica e deve ser suficiente para agitar os reagentes.

[00194] O produto de reação obtido pode ser lavado, geralmente com um hidrocarboneto alifático ou aromático ou um composto aromático halogenado, para obter o pró-catalisador da invenção. Se desejado, a reação e as etapas de purificação subsequentes podem ser repetidas uma ou mais vezes. Uma lavagem final é preferivelmente realizada com um hidrocarboneto alifático para resultar em um pró-catalisador suspenso ou pelo menos parcialmente seco como descrito acima para as outras etapas.

[00195] Opcionalmente, um ativador está presente durante a etapa iii) da Fase C ao invés de um doador interno; isso é explicado em mais detalhes na seção de ativadores.

[00196] A proporção molar do ativador em relação ao magnésio pode variar entre amplos limites, por exemplo, entre 0,02 e 0,5. Preferivelmente, essa proporção molar está entre 0,05 e 0,4; mais preferencialmente entre 0,1 e 0,3 e o mais preferivelmente entre 0,1 e 0,2.

[00197] Fase D: Modificar o dito pró-catalisador com um modificador baseado em metal.

[00198] Essa fase D é opcional na presente invenção. Em um processo preferido para modificar o pró-catalisador suportado, essa fase compreende a seguinte etapa:

[00199] Etapa iv) modificar o terceiro produto intermediário com um modificador de metal para fornecer um produto intermediário

modificado.

[00200] Depois da etapa iv) – se essa for realizada – uma etapa adicional de contatar o produto intermediário com uma espécie catalítica (em outras palavras, um estágio adicional):

[00201] Etapa v) contatar o dito produto intermediário com um haleto de titânio e, opcionalmente, um ou mais doadores internos e/ou ativadores para obter o presente pró-catalisador. No caso onde nenhum ativador é usado durante a Fase C, um ativador é usado durante a etapa v) da Fase D.

[00202] A ordem de adição, ou seja, a ordem da primeira etapa iv) e da etapa v) subsequente, é considerada ser muito importante para a formação dos clusters corretos de Grupo 13 ou metal de transição e titânio que formam o centro catalítico mais ativo e modificado.

[00203] Cada uma dessas etapas é descrita em mais detalhes abaixo.

[00204] Deve ser observado que as etapas iii), iv) e v) (ou seja, fases C e D) são preferivelmente realizadas no mesmo reator, ou seja, na mesma mistura de reação, uma seguindo a outra diretamente.

[00205] Preferivelmente a etapa iv) é realizada diretamente depois da etapa iii) no mesmo reator. Preferivelmente, a etapa v) é realizada diretamente depois da etapa iv) no mesmo reator.

Etapa iv): modificação com metal do Grupo 13 ou de transição

[00206] A modificação com metal do Grupo 13 ou de transição, preferivelmente alumínio, assegura a presença do metal do Grupo 13 ou de transição no pró-catalisador, em adição ao magnésio (do suporte sólido) e o titânio (do tratamento de titanização).

[00207] Sem desejar estar ligado a qualquer teoria em particular, os presentes inventores acreditam que uma explicação possível é que a presença do metal do Grupo 13 ou de transição aumenta a reatividade do sítio ativo e, portanto, aumenta o rendimento do polímero.

[00208] A Etapa iv) compreende modificar o terceiro produto intermediário obtido na etapa iii) com um modificador que tem a fórmula $M(p)X_p$, preferivelmente MX_3 , em que M é um metal selecionado entre os metais do Grupo 13 e metais de transição da tabela periódica dos elementos do IUPAC, p é o estado de oxidação de M e em que X é um haleto para fornecer um produto intermediário modificado. No caso do estado de oxidação de M, por exemplo, alumínio, ser três, M(p) é Al(III) existem três haletos monovalentes de X, por exemplo, $AlCl_3$ ou AlF_3 . No caso do estado de oxidação de M, por exemplo, cobre, ser dois, M(p) é Cu(II) e existem dois haletos monovalentes de X, $CuBr_2$ ou $CuCl_2$.

[00209] A Etapa iv) é preferivelmente realizada diretamente depois da etapa iii), mais preferivelmente no mesmo reator e preferivelmente na mesma mistura de reação. Em uma modalidade, uma mistura de tricloreto de alumínio e um solvente, por exemplo clorobenzeno, é adicionada ao reator depois que etapa iii) tenha sido realizada. Depois que a reação está completa, um sólido é deixado depositar, o que pode ser obtido pela decantação ou filtração, e opcionalmente purificado ou uma suspensão do sólido no solvente pode ser usada para a etapa seguinte, ou seja, etapa v).

[00210] O modificador de metal é preferivelmente selecionado do grupo de modificadores de alumínio (por exemplo, haletos de alumínio), modificadores de boro (por exemplo, haletos de boro), modificadores de gálio (por exemplo, haletos de gálio), modificadores de zinco (por exemplo, haletos de zinco), modificadores de cobre (por exemplo, haletos de cobre), modificadores de tálio (por exemplo, haletos de tálio), modificadores de índio (por exemplo, haletos de índio), modificadores de vanádio (por exemplo, haletos de vanádio), modificadores de cromo (por exemplo, haletos de cromo) e modificadores de ferro (por exemplo, haletos de ferro).

[00211] Exemplos de modificadores adequados são tricloreto de

alumínio, tribrometo de alumínio, triiodeto de alumínio, trifluoreto de alumínio, tricloreto de boro, tribrometo de boro, triiodeto de boro trifluoreto de boro, tricloreto de gálio, tribrometo de gálio, triiodeto de gálio, trifluoreto de gálio, dicloreto de zinco, dibrometo de zinco, diiodeto de zinco, difluoreto de zinco, dicloreto de cobre, dibrometo de cobre, diiodeto de cobre, difluoreto de cobre, cloreto de cobre, brometo de cobre, iodeto de cobre, fluoreto de cobre, tricloreto de tálio, tribrometo de tálio, triiodeto de tálio, trifluoreto de tálio, cloreto de tálio, brometo de tálio, iodeto de tálio, fluoreto de tálio, tricloreto de índio, tribrometo de índio, triiodeto de índio, trifluoreto de índio, tricloreto de vanádio, tribrometo de vanádio, triiodeto de vanádio, trifluoreto de vanádio, tricloreto de cromo, dicloreto de cromo, tribrometo de cromo, dibrometo de cromo, dicloreto de ferro, tricloreto de ferro, tribrometo de ferro, dicloreto de ferro, triiodeto de ferro, diiodeto de ferro, trifluoreto de ferro e difluoreto de ferro.

[00212] A quantidade de haleto de metal adicionada durante a etapa iv) pode variar de acordo com a quantidade desejada de metal presente no pró-catalisador. Ela pode variar, por exemplo, entre 0,1 a 5% em peso com base no peso total do suporte, preferivelmente entre 0,5 e 1,5% em peso.

[00213] O haleto de metal é preferivelmente misturado com um solvente antes da adição à mistura de reação. O solvente para essa etapa pode ser selecionado entre, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e solventes aromáticos halogenados com, por exemplo, 4 a 20 átomos de carbono. Exemplos incluem tolueno, xileno, benzeno, decano, o-clorotolueno e clorobenzeno. O solvente também pode ser uma mistura de dois ou mais desses.

[00214] A duração da etapa de modificação pode variar entre 1 minuto e 120 minutos, preferivelmente entre 40 e 80 minutos, mais preferivelmente entre 50 e 70 minutos. Esse tempo é dependente da

concentração do modificador, a temperatura, o tipo de solvente usado, etc.

[00215] A etapa de modificação é preferivelmente realizada em temperaturas elevadas (por exemplo, entre 50 e 120°C, preferivelmente entre 150 a 300 rpm, mais preferivelmente cerca de 200 rpm).

[00216] A proporção entre peso/volume do haleto de metal e o solvente na etapa iv) está entre 0,01 grama – 0,1 grama: 5,0 – 100 ml.

[00217] O produto intermediário modificado está presente no solvente. Ele pode ser mantido nesse solvente depois que a etapa v) seguinte é diretamente realizada. Entretanto, ele pode ser isolado e/ou purificado. O sólido pode ser deixado depositar pela paralisação da agitação. O sobrenadante pode ser removido pela decantação. Por outro lado, a filtração da suspensão também é possível. O produto sólido pode ser lavado uma vez ou várias vezes com o mesmo solvente usado durante a reação ou outro solvente selecionado do mesmo grupo descrito acima. O sólido pode ser novamente suspenso ou pode ser seco ou parcialmente seco para o armazenamento.

[00218] Subsequente a essa etapa, a etapa v) é realizada para produzir o pró-catalisador de acordo com a presente invenção.

Etapa v): titanização do produto intermediário

[00219] Essa etapa é muito similar à etapa iii). Ela se refere à titanização adicional do produto intermediário modificado. Ela é um estágio adicional de contato com a espécie catalítica (ou seja, titanização nessa modalidade).

[00220] Etapa v): contatar o dito produto intermediário modificado na etapa iv) como um composto de titânio que contém halogênio para obter o pró-catalisador. Quando é usado um ativador durante a etapa iii), um doador interno é usado nessa etapa.

[00221] A etapa v) é realizada preferivelmente diretamente depois

da etapa iv), mais preferivelmente no mesmo reator e preferivelmente na mesma mistura de reação.

[00222] Em uma modalidade, no final da etapa iv) ou no início da etapa v), o sobrenadante é removido do produto intermediário sólido modificado obtido na etapa iv) pela filtração ou pela decantação. Ao sólido remanescente, uma mistura de haleto de titânio (por exemplo, tetracloreto) e um solvente (por exemplo, clorobenzeno) podem ser adicionados. A mistura de reação é subsequentemente mantida em uma temperatura elevada (por exemplo, entre 100 e 130°C, tal como 115°C) por um certo período de tempo (por exemplo, entre 10 e 120 minutos, tal como entre 20 e 60 minutos, por exemplo, 30 minutos. Depois disso, a substância sólida é deixada depositar pela paralisação da agitação.

[00223] A proporção molar do metal de transição para o magnésio está entre 10 e 100, mais preferivelmente entre 10 e 50.

[00224] Opcionalmente, um doador de elétron interno também está presente durante essa etapa. Misturas de doadores de elétron internos também podem ser usadas. Exemplos de doadores de elétron internos estão descritos abaixo. A proporção molar de doador de elétron interno em relação ao magnésio pode variar entre amplos limites, por exemplo, 0,02 e 0,75. Preferivelmente essa proporção molar está entre 0,05 e 0,4; mais preferivelmente entre 0,1 e 0,4; e o mais preferivelmente entre 0,1 e 0,3.

[00225] O solvente para essa etapa pode ser selecionado, por exemplo, entre hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e aromáticos halogenado com, por exemplo, 4 a 20 átomos de carbono. O solvente também pode ser uma mistura de dois ou mais desses.

[00226] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, essa etapa v) é repetida, em outras palavras, o sobrenadante é removido como descrito acima e uma mistura de

haletos de titânio (por exemplo, tetracloreto) e um solvente (por exemplo, clorobenzeno) é adicionada. A reação é continuada em temperaturas elevadas durante um certo tempo que pode ser igual ou diferente do período de tempo em que a primeira etapa v) é realizada.

[00227] A etapa pode ser realizada com agitação. A velocidade de mistura durante a reação depende do tipo de reator usado e da escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada pela pessoa versada na técnica. Essa pode ser a mesma como discutida acima para a etapa iii).

[00228] Portanto, a etapa v) pode ser considerada consistir de pelo menos duas subetapas nessa modalidade, sendo:

v-a) contatar o dito produto intermediário modificado obtido na etapa iv) com tetracloreto de titânio – opcionalmente usando um doador interno – para obter um pró-catalisador parcialmente tratado com titânio; (isso pode, por exemplo, ser considerado ser o estágio II como discutido acima para uma Fase C de três estágios)

v-b) contatar o dito pró-catalisador parcialmente tratado com titânio obtido na etapa v-a) com tetracloreto de titânio para obter o pró-catalisador (isso pode, por exemplo, ser considerado ser o estágio III como discutido acima para uma Fase C de três estágios).

[00229] Subetapas adicionais podem estar presentes para aumentar o número de etapas de titanação para quatro ou mais (por exemplo, estágios IV, V, etc.)

[00230] A substância sólida (pró-catalisador) obtida é lavada várias vezes com solvente (por exemplo, heptano), preferivelmente em temperatura elevada, por exemplo entre 40 e 100°C dependendo do ponto de ebulição do solvente usado, preferivelmente entre 50 e 70°C. Depois disso, é obtido o pró-catalisador suspenso em solvente. O solvente pode ser removido pela filtração ou decantação. O pró-catalisador pode ser usado como tal, umedecido pelo solvente, ou

suspenso no solvente ou ele pode ser seco primeiro, preferivelmente parcialmente seco, para o armazenamento. A secagem pode ser realizada, por exemplo, por um fluxo de nitrogênio em baixa pressão por várias horas.

[00231] A etapa de titanação (ou seja, a etapa de contato com o haleto de titânio) de acordo com a presente invenção é dividida em duas partes e uma etapa de modificação com um metal do Grupo 13 ou de transição é introduzida entre as duas partes ou estágios da titanação. Preferivelmente, a primeira parte da titanação compreende uma única etapa de titanação e a segunda parte da titanação compreende as duas etapas subsequentes de titanação. Mas procedimentos diferentes podem ser usados. Quando essa modificação é realizada antes da etapa de titanação, o aumento na atividade foi maior, como observado pelos inventores. Quando essa modificação é realizada depois da etapa de titanação, o aumento da atividade foi menos como observado pelos presentes inventores.

[00232] Em resumo, uma modalidade da presente invenção compreende as seguintes etapas: i) preparação do primeiro produto intermediário de reação; ii) ativação do suporte sólido para fornecer um segundo produto intermediário de reação; iii) primeira titanação ou Estágio I para fornecer o terceiro produto intermediário de reação; iv) modificação para fornecer o produto intermediário modificado; v) segunda titanação ou Estágio II/III para fornecer o pró-catalisador. O pró-catalisador é combinado com DEATES como doador externo para preparar o sistema catalisador de acordo com a presente invenção.

[00233] O pró-catalisador pode ter um conteúdo de titânio, háfnio, zircônia, cromo ou vanádio (preferivelmente, titânio) entre cerca de 0,1% em peso a cerca de 6,0% em peso, com base no peso total de sólidos ou entre cerca de 1,0% em peso a cerca de 4,5% em peso, ou entre cerca de 1,5% em peso a cerca de 3,5 % em peso. O percentual

em peso é baseado no peso total do pró-catalisador.

[00234] A proporção em peso de titânio, háfnio, zircônia, cromo ou vanádio (preferivelmente, titânio) para o magnésio no pró-catalisador sólido pode estar entre cerca de 1:3 e cerca de 1:160 ou entre cerca de 1:4 e cerca de 1:50 ou entre cerca de 1:6 e 1:30.

[00235] O composto catalisador sólido que contém um metal de transição de acordo com a presente invenção compreende um haleto de metal de transição (por exemplo, haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônia ou haleto de vanádio) suportado sobre um composto de metal ou metaloide (por exemplo, um composto de magnésio ou um composto de sílica).

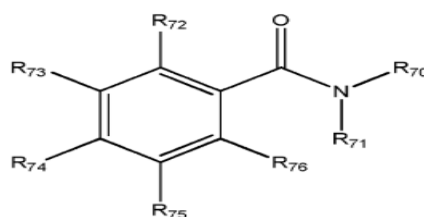
[00236] Preferivelmente, um suporte baseado em magnésio ou que contém magnésio é usado na presente invenção. Tal suporte é preparado a partir de precursores de suporte que contêm magnésio, tais como haletos de magnésio, alquil magnésio e aril magnésio e também compostos de alcóxi magnésio e arilóxi magnésio.

[00237] O suporte pode ser ativado usando compostos de ativação como descrito em mais detalhes acima sob a Fase B.

[00238] O catalisador pode ser ativado durante a Fase C como discutido acima para o processo. Essa ativação aumenta o rendimento da composição catalisadora resultante na polimerização de olefina.

[00239] Vários ativadores podem ser usados, tais como benzamidas, benzoato de alquila e monoésteres. Cada um desses será discutido abaixo.

[00240] Um ativador de benzamida tem uma estrutura de acordo com a Fórmula X:



Fórmula X

[00241] R⁷⁰ e R⁷¹ são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio ou uma alquila. Preferivelmente, a dita alquila tem entre 1 e 6 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 3 átomos de carbono. Mais preferivelmente, R⁷⁰ e R⁷¹ são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio ou metila.

[00242] R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵, R⁷⁶ são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio, um heteroátomo (preferivelmente um haleto) ou um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00243] Exemplos não limitantes adequados de "benzamidas" incluem as benzamidas (R⁷⁰ e R⁷¹ são ambos hidrogênios e cada um de R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵, R⁷⁶ são hidrogênios) também denotadas como BA-2H ou metilbenzamida (R⁷⁰ é hidrogênio; R⁷¹ é metila e cada um de R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵, R⁷⁶ são hidrogênios) também denotada como BA-HMe ou dimetilbenzamida (R⁷⁰ e R⁷¹ são metila e cada um de R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵, R⁷⁶ são hidrogênios) também denotada como BA-2Me. Outros exemplos incluem monoetilbenzamida, dietilbenzamida, metiletilbenzamida, 2-(trifluormetil)-benzamida, N,N-dimetil-2-(trifluormetil)benzamida, 3-(trifluormetil)benzamida, N,N-dimetil-3-(trifluormetil)benzamida, 2,4-dihidróxi-N-(2-hidroxietil)benzamida, N-(1H-benzotriazol-1-ilmetil)benzamida, 1-(4-etilbenzoil)piperazina, 1-benzoilpiperidina.

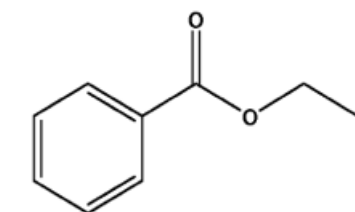
[00244] Foi surpreendentemente descoberto pelos presentes

inventores que quando ao ativador de benzamida é adicionado durante o primeiro estágio do processo junto com a espécie catalítica ou diretamente depois da adição da espécie catalítica (por exemplo, dentro de 5 minutos), um aumento até maior no rendimento é observado comparado quando o ativador é adicionado durante o estágio II ou estágio III do processo.

[00245] Foi surpreendentemente descoberto pelos presentes inventores que o ativador de benzamida que tem dois grupos alquila (por exemplo, dimetilbenzamida ou dietilbenzamida, preferivelmente dimetilbenzamida) fornece um aumento maior no rendimento do que a benzamida ou monoalquil benzamida.

[00246] Sem desejar estar ligado a qualquer teoria em particular, os presentes inventores acreditam que o fato de que a ativação mais eficaz é obtida quando o ativador de benzamida é adicionado durante o estágio I tem a seguinte razão. É considerado que o ativador de benzamida se ligará à espécie catalítica e é mais tarde substituído pelo doador interno quando o doador interno é adicionado.

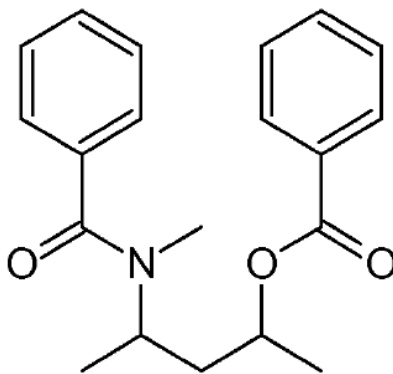
[00247] Benzoatos de alquila podem ser usados como ativadores. O ativador pode, portanto, ser selecionado a partir do grupo dos benzoato de alquila que tem um grupo alquila que tem entre 1 e 10, preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Exemplos de benzoato de alquila adequados são benzoato de metila, benzoato de etila de acordo com a Fórmula II, benzoato de n-propila, benzoato de isopropila, benzoato de n-butila, benzoato de 2-butila, benzoato de t-butila.



Fórmula II

[00248] Mais preferivelmente, o ativador é o benzoato de etila. Em

uma modalidade até mais preferida, o benzoato de etila como ativador é adicionado durante a etapa iii) e um doador interno de benzamida é adicionado durante a etapa v), o mais preferivelmente benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]pentan-2-ila de acordo com a Fórmula XII:



Fórmula XII

[00249] Monoésteres podem ser usados como ativadores. O monoéster de acordo com a presente invenção pode ser qualquer éster de um ácido monocarboxílico conhecido na técnica. As estruturas de acordo com a Fórmula V também são monoésteres, mas não são explicadas nessa seção, veja a seção sobre a Fórmula V. O monoéster pode ter a Fórmula XXIII.



[00250] R^{94} e R^{95} são cada um independentemente um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Quando R^{94} é uma arila, essa estrutura é similar à Fórmula V. Exemplos de monoésteres aromáticos são discutidos com referência à

fórmula V.

[00251] Preferivelmente, o dito monoéster é um monoéster alifático. Exemplos adequados de monoésteres incluem formatos, por exemplo, formato de butila; acetatos, por exemplo, acetato de etila, acetato de amila e acetato de butila; acrilatos, por exemplo, acrilato de etila, metacrilato de metila e metacrilato de isobutila. Mais preferivelmente, o monoéster alifático é um acetato. O mais preferivelmente, o monoéster alifático é o acetato de etila.

[00252] Em uma modalidade, o monoéster usado na etapa iii) é um éster de ácido monocarboxílico alifático entre 1 e 10 átomos de carbono, em que R⁹⁴ é um grupo hidrocarbila alifático.

[00253] A proporção molar entre o monoéster na etapa iii) e Mg pode variar entre 0,05 a 0,5, preferivelmente entre 0,1 a 0,4 e o mais preferivelmente entre 0,15 a 0,25.

[00254] O monoéster não é usado como um agente de estereoespecificidade, como doadores internos comuns são conhecidos ser na técnica anterior. O monoéster é usado como um ativador.

[00255] Sem estar ligado a qualquer teoria, os inventores acreditam que o monoéster usado no processo de acordo com a presente invenção participa na formação dos cristalitos de halogênio de magnésio (por exemplo, MgCl₂) durante a interação do suporte que contém Mg com o halogênio de titânio (por exemplo, TiCl₄). O monoéster pode formar complexos intermediários com compostos de halogênio de Ti e Mg (por exemplo, TiCl₄, TiCl₃(OR), MgCl₂, MgCl(OEt), etc.), ajudar na remoção de produtos de titânio das partículas sólidas para o líquido mãe e afetar a atividade do catalisador final. Portanto, o monoéster de acordo com a presente invenção também pode ser referido como um ativador.

[00256] Como usado aqui, um "doador de elétron interno" ou um

"doador interno" é um composto adicionado durante a formação do pró-catalisador que doa um par de elétrons a um ou mais metais presentes no pró-catalisador resultante. Não ligado a qualquer teoria em particular, é considerado que o doador de elétron interno auxilia na regulação da formação de sítios ativos, intensificando dessa maneira a estereosseletividade do catalisador.

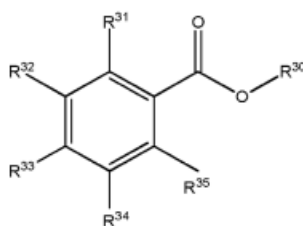
[00257] O doador de elétron interno pode ser qualquer composto conhecido na técnica a ser usado como doador de elétron interno. Exemplos adequados de doadores internos incluem ésteres de ácidos aromáticos, tais como éster de ácido monocarboxílico ou ésteres de ácido dicarboxílico (por exemplo, ésteres de ácido orto-dicarboxílico tais como ésteres de ácido ftálico), (N-alkil)amidobenzoatos, 1,3-diéteres, ésteres silílicos, fluorenos, succinatos e/ou suas combinações.

[00258] É preferido o uso dos assim chamados doadores internos sem ftalato devido a regulamentações governamentais crescentemente mais rigorosas a cerca do conteúdo máximo de ftalato dos polímeros. Isso leva a uma demanda crescente por composições catalisadoras sem ftalato. No contexto da presente invenção, "essencialmente sem ftalato" de "sem ftalato" significa ter um conteúdo de ftalato de menor do que, por exemplo, 150 ppm, alternativamente menor do que, por exemplo, 100 ppm, alternativamente menor do que, por exemplo, 100 ppm, alternativamente menor do que, por exemplo, 50 ppm, alternativamente menor do que, por exemplo, 20 ppm.

[00259] Um éster de ácido aromático pode ser usado como um doador interno.

[00260] Como usado aqui, um "éster de ácido aromático" é um éster de ácido monocarboxílico (também chamado "éster de ácido benzoico" como mostrado na Fórmula V, um éster de ácido dicarboxílico (por exemplo, um ácido o-dicarboxílico também chamado

de "éster de ácido ftálico") como mostrado na Fórmula VI:



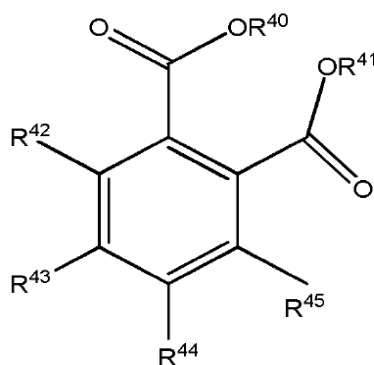
Fórmula V

[00261] R^{30} é selecionado a partir de um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem grupos alquila, cicloalquila, alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila, arila, aralquila, alquilarila e alquenila.

[00262] R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio, um heteroátomo (preferivelmente um haleto) ou um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00263] Exemplos não limitantes de "ésteres de ácido benzoico"

incluem um p-alcoxibenzoato de alquila (tal como p-metoxibenzoato de etila, p-etoxibenzoato de metila, p-etoxibenzoato de etila), um benzoato de alquila (tal como benzoato de etila, benzoato de metila), um p-halobenzoato de alquila (p-clorobenzoato de etila, p-bromobenzoato de etila) e anidrido benzoico. O éster de ácido benzoico é selecionado preferivelmente entre benzoato de etila, cloreto de benzoila, p-bromobenzoato de etila, benzoato de n-propila e anidrido benzoico. O éster de ácido benzoico é mais preferivelmente o benzoato de etila,



Fórmula VI

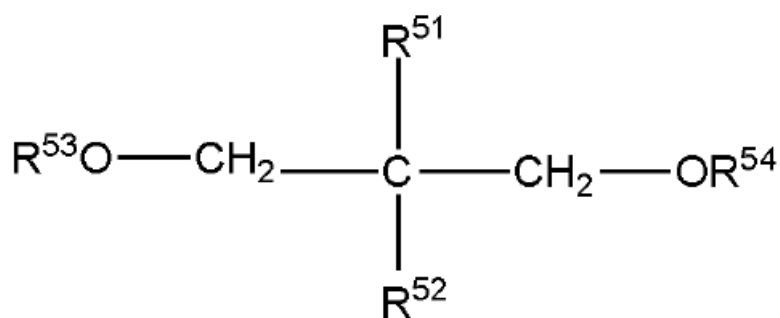
[00264] R^{40} e R^{41} são, cada um, independentemente um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Exemplos de grupos hidrocarbila adequados incluem grupos alquila, cicloalquila, alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila, arila, aralquila, alquilarila e alquinila.

[00265] R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio, um haleto ou um grupo

hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00266] Exemplos não limitantes adequados de ésteres de ácido ftálico incluem ftalato de dimetila, ftalato de dietila, ftalato de di-n-propila, ftalato de diisopropila, ftalato de di-n-butila, ftalato de diisobutila, ftalato de di-t-butila, ftalato de diisoamila, ftalato de di-t-amila, ftalato de dineopentila, ftalato de di-2-etilhexila, ftalato de di-2-etildecila, ftalato de bis(2,2,2-trifluoretila), 4-t-butilftalato de diisobutila e 4-cloroftalato de diisobutila. O éster de ácido ftálico é, preferivelmente, o ftalato de di-n-butila ou ftalato de diisobutila.

[00267] Como usado aqui, um di-éter" pode ser um composto de 1,3-di(hidrocarbóxi)propano, opcionalmente substituído na posição 2 representado pela Fórmula VII,



Fórmula VII

[00268] R^{51} e R^{52} são, cada um, independentemente selecionados entre um hidrogênio ou um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O

dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Exemplos de grupos hidrocarbila adequados incluem grupos alquila, cicloalquila, alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila, arila, aralquila, alquilarila e alquenila.

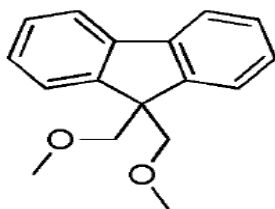
[00269] R^{53} e R^{54} são, cada um, independentemente um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00270] Exemplos adequados de compostos de diéter dialquílico incluem 1,3-dimetoxipropano, 1,3-dietoxipropano, 1,3-dibutoxipropano, 1-metóxi-3-etoxipropano, 1-metóxi-3-butoxipropano, 1-metóxi-3-ciclohexoxipropano, 2,2-dimetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diiso-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dimetil-1,3-dietoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dietoxipropano, 2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dietoxipropano,

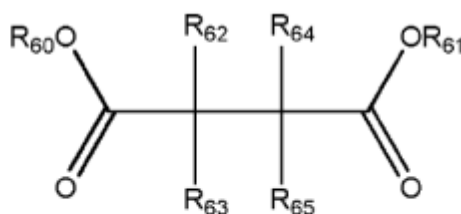
2-cumil-1,3-dietoxipropano, 2-(2-feniletiletil)-1,3-dimetoxipropano,
2-(2-ciclohexiletiletil)-1,3-dimetoxipropano,
2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano,
2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano,
2-(fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano,
2-(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano,
2-(p-t-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano,
2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano,
2,2-di-n-propil-1,3-dimetoxipropano,
2-metil-2-n-propil-1,3-dimetoxipropano,
2-metil-2-benzil-1,3-dimetoxipropano,
2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,
2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano,
2,2-bis(2-ciclohexiletiletil)-1,3-dimetoxipropano,
2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,
2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano,
2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano,
2,2-dibenzil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano,
2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-di-n-butoxipropano,
2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,
2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-t-butil-1,3-dimetoxipropano,
2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,
2-fenil-2-benzil-1,3-dimetoxipropano,
2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,
2-(3,7-dimetiloctil)
2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano,
2-isopropil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano,
2,2-diisopentil-1,3-dimetoxipropano,
2-isopropil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1

,3-dimetoxipropano, 2, 2-dicilopentil-1 ,3-dimetoxipropano, 2-n-heptil-2-n-pentil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, 1,3-diciclohexil- 2,2-bis(metoximetil)propano, 3,3-bis(metoximetil)-2,5-dimetilhexano ou qualquer combinação dos precedentes. Em uma modalidade, o doador de elétron interno é 1,3-diciclohexil-2,2-bis(metoximetil)propano,3,3-bis(metoximetil)-2,5-dimetilhexano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano e suas combinações.

[00271] Exemplos de éteres preferidos são éter dietílico, éter dibutílico, éter diisoamílico, anisol e éter etilfenílico, 2,3-dimetoxipropano, 2,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano e 9,9-bis(metoximetil)fluoreno:



[00272] Como usado aqui, um "éster de ácido succínico" é um 1,2-dicarboxietano e pode ser usado como um doador interno, de acordo com a Fórmula VIII:



Fórmula VIII

[00273] R^{60} e R^{61} são, cada um, independentemente um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila,

alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00274] R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio ou um grupo hidrocarbila selecionado entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00275] Mais preferivelmente, R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} são selecionados independentemente do grupo que consiste em hidrogênio, C_1 - C_{10} alquila linear e ramificada; C_3 - C_{10} cicloalquila; C_6 - C_{10} arila; e C_7 - C_{10} alcarila e aralquila.

[00276] Até mais preferivelmente, R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} são selecionados independentemente do grupo que consiste em hidrogênio, grupo metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, iso-butila, t-butila, fenila, trifluormetila e halofenila. Mais preferivelmente, um de R^{62} e R^{63} é selecionado entre metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, iso-butila, t-butila, enquanto que o outro é um átomo de hidrogênio; e um de R^{64} e R^{65} é selecionado entre metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, iso-butila, t-butila, enquanto que o outro é um átomo de hidrogênio.

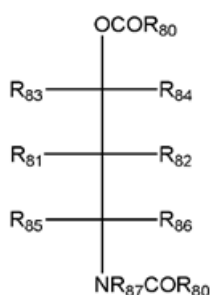
[00277] Exemplos adequados de éster de ácido succínico incluem 2,3-di-isopropilsuccinato de dietila, 2,3-di-n-propilsuccinato de dietila, 2,3-di-isobutilsuccinato de dietila, 2,3-di-sec-butilsuccinato de dietila, 2,3-di-isopropilsuccinato de dimetila, 2,3-di-n-propilsuccinato de dimetila, 2,3-di-isobutilsuccinato de dimetila, 2,3-di-sec-butilsuccinato de dimetila.

[00278] Exemplos de outros compostos orgânicos que contêm um heteroátomo são tiofenol, 2-metiltiofeno, isopropila mercaptano, dietiltioéter, difeniltio-éter, tetra-hidrofurano, dioxana, anisol, acetona, trifenilfosfina, trifenilfosfito, dietilfosfato e difenilfosfato.

[00279] O éster de silila como doador interno pode ser qualquer éster silílico ou éster diol silílico conhecido na técnica, por exemplo, como descrito em US 2010/0130709.

[00280] Quando um aminobenzoato (AB) de acordo com a fórmula XI é usado como doador interno, isso assegura um melhor controle da estereoquímica e permite a preparação de poliolefinas que possuem uma distribuição de peso molecular mais ampla.

[00281] Aminobenzoatos adequados como doadores internos de acordo com a presente invenção são os compostos representados pela Fórmula XI:



Fórmula XI

[00282] Em que R^{80} é um grupo aromático, selecionado entre os grupos arila ou alquilarila e pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo aromático pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo aromático tem entre 6 e 20 átomos de

carbono. Deve ser observado que os dois grupos R^{80} podem ser iguais, mas também podem ser diferentes.

[00283] R^{80} pode ser igual ou diferente de qualquer um de $R^{81} - R^{87}$ e é preferivelmente uma hidrocarbila aromática substituída ou não substituída que possui 6 a 10 átomos de carbono.

[00284] Mais preferivelmente, R^{80} é selecionado do grupo que consiste em C_6-C_{10} arila não substituída ou substituída com, por exemplo, um haleto de acila ou um alcóxido; e C_7-C_{10} alcarila e grupo aralquila; por exemplo, 4-metoxifenila, 4-clorofenila, 4-metilfenila.

[00285] Particularmente preferido, R^{80} é um grupo fenila, benzila, naftila, orto-tolila, para-tolila ou anisol substituído ou não substituído. O mais preferivelmente, R^{80} é fenila.

[00286] R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio ou um grupo hidrocarbila selecionado entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00287] Mais preferivelmente, R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} são selecionados independentemente de um grupo que consiste em hidrogênio, C_1-C_{10} alquila linear e ramificada; C_3-C_{10} cicloalquila; C_6-C_{10} arila; e C_7-C_{10} alcarila e um grupo aralquila.

[00288] Até mais preferivelmente, R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} são selecionados independentemente de um grupo que consiste em hidrogênio, metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, trifluorfenila e halofenila.

[00289] Mais preferivelmente, R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} são cada

um hidrogênio, metila, etila, propila, t-butila, fenila ou trifluormetila.

[00290] Preferivelmente, R^{81} , R^{82} são, cada um, um átomo de hidrogênio.

[00291] Mais preferivelmente, R^{81} , R^{82} são, cada um, um átomo de hidrogênio e cada um de R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} é selecionado independentemente de um grupo que consiste em hidrogênio, C_1 - C_{10} alquila linear e ramificada; C_3 - C_{10} cicloalquila; C_6 - C_{10} arila; e C_7 - C_{10} alcarila e um grupo aralquila.

[00292] Preferivelmente, pelo menos um de R^{83} e R^{84} e pelo menos um de R^{85} e R^{86} é um grupo hidrocarbila que tem pelo menos um átomo de carbono, sendo selecionado do grupo como definido acima.

[00293] Preferivelmente, quando pelo menos um de R^{83} e R^{84} e um de R^{85} e R^{86} é um grupo hidrocarbila que tem pelo menos um átomo de carbono, então o outro pelo menos um R^{83} e R^{84} e um de R^{85} e R^{86} é cada um, átomos de hidrogênio.

[00294] O mais preferivelmente, quando pelo menos um de R^{83} e R^{84} e um de R^{85} e R^{86} é um grupo hidrocarbila que tem pelo menos um átomo de carbono, então o outro pelo menos um R^{83} e R^{84} e um de R^{85} e R^{86} é cada um, um átomo de hidrogênio e R^{81} e R^{82} são, cada um, átomos de hidrogênio.

[00295] Mais preferivelmente, R^{85} e R^{86} são selecionados do grupo que consiste em C_1 - C_{10} alquila, tal como um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, trifluormetila e halofenila e o mais preferivelmente, um de R^{83} e R^{84} e um de R^{85} e R^{86} é metila.

[00296] R^{87} é um hidrogênio ou um grupo hidrocarbila, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos.

Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 e 10 átomos de carbono. R⁸⁷ pode ser igual ou diferente de qualquer um de R⁸¹, R⁸², R⁸³, R⁸⁴, R⁸⁵ e R⁸⁶ com a condição de que R⁸⁷ não seja um átomo de hidrogênio.

[00297] Mais preferivelmente, R⁸⁷ é selecionado de um grupo que consiste em C₁-C₁₀ alquila linear e ramificada; C₃-C₁₀ cicloalquila; C₆-C₁₀ arila; e C₇-C₁₀ alcarila e um grupo aralquila.

[00298] Até mais preferivelmente, R⁸⁷ é selecionado de um grupo que consiste em grupos metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, benzila, benzila substituída e halofenila.

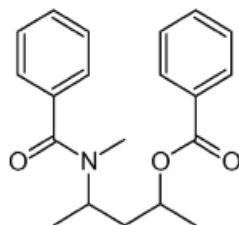
[00299] O mais preferivelmente, R⁸⁷ é metila, etila, propila, isopropila, fenila ou benzila; e até mais preferivelmente, R⁸⁷ é metila, etila ou propila.

[00300] Sem estar limitado a isso, exemplos particulares de compostos da fórmula (XI) são as estruturas como ilustradas nas fórmulas (XII) – (XXII). Por exemplo, a estrutura na Fórmula (XII) pode corresponder a benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]pentan-2-ila; Fórmula (XI II) a benzoato de 3-[benzoil(ciclohexil)amino]-1-fenilbutila; Fórmula (XIV) a benzoato de 3-[benzoil(propan-2-il)amino]-1-fenilbutila; Fórmula (XV) a benzoato de 4-[benzoil(propan-2-il)amino]pentan-2-ila; Fórmula (XVI) a benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]-1,1,1-trifluoropentan-2-ila; Fórmula (XVII) a dibenzoato de 3-(metilamino)-1,3-difenilpropan-1-ol; Fórmula (XVIII) a dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metilamino)heptan-3-ol; Fórmula (XIX) a benzoato de 4-[benzoil (etil)amino]pentan-2-ila; Fórmula (XX) a dibenzoato de 3-(metil)amino-propan-1-ol; Fórmula (XXI) a dibenzoato de 3-(metil)amino-2,2-dimetilpropan-1-ol; Fórmula (XXII) a 4-(metilamino)pentan-2-il bis (4-metóxi)benzoato).

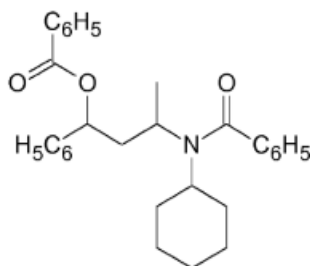
[00301] Foi surpreendentemente descoberto que a composição catalisadora que compreende o composto de fórmula (XI) como um doador de elétron interno mostra melhor controle de estereoquímica e permite a preparação de poliolefinas, particularmente de propileno que possuem uma distribuição de peso molecular mais ampla e maior isotaticidade.

[00302] Preferivelmente, a composição catalisadora de acordo com a invenção compreende o composto que possui a fórmula (XI) como o único doador de elétron interno na composição catalisadora de Ziegler-Natta.

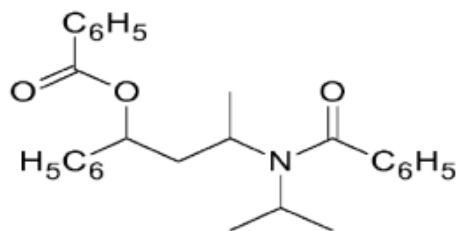
[00303] Os compostos das fórmulas (XII), (XIX), (XXII) e (XVIII) são os doadores de elétron internos mais preferidos na composição catalisadora de acordo com a presente invenção, já que eles permitem a preparação de poliolefinas que possuem uma distribuição de peso molecular mais ampla e maior isotaticidade.



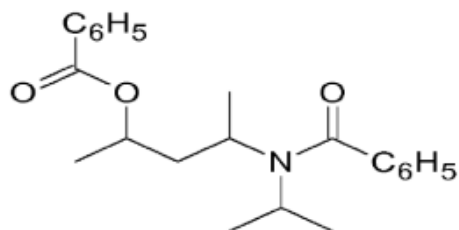
Fórmula (XII)



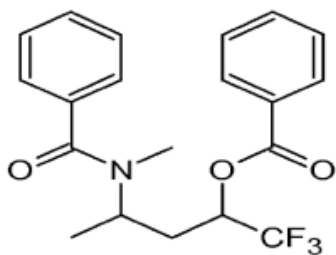
Fórmula (XIII)



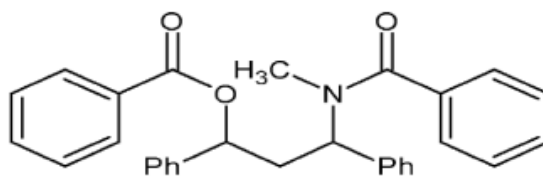
Fórmula (XIV)



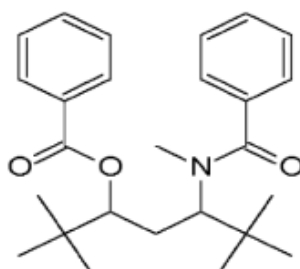
Fórmula (XV)



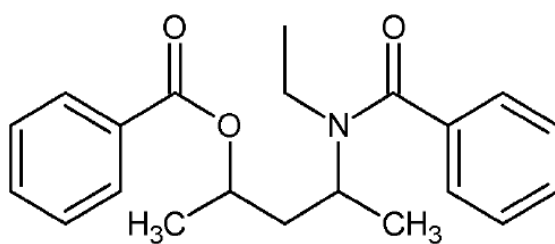
Fórmula (XVI)



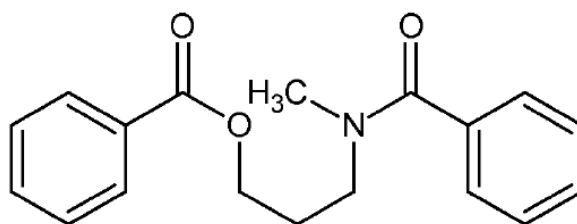
Fórmula (XVII)



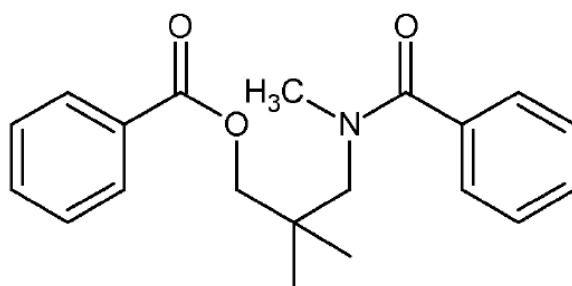
Fórmula (XVIII)



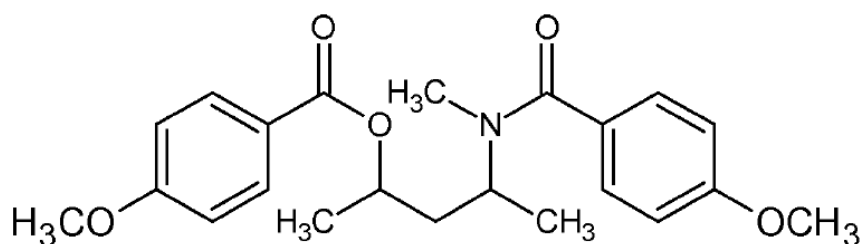
Fórmula (XIX)



Fórmula (XX)



Fórmula (XXI)



Fórmula (XXII)

[00304] O composto de acordo com a fórmula (XI) pode ser feito por qualquer método conhecido na técnica. Com relação a isso, é feita referência a J. Chem. Soc. Perkin trans. I 1994, 537-543 e a Org. Synth.1967, 47, 44. Esses documentos descrevem a etapa a) de contatar uma 2,4-dicetona substituída com uma amina substituída na

presença de um solvente para dar uma β -enaminocetona; seguida pela etapa b) de contatar a β -enaminocetona com um agente de redução na presença de um solvente para dar um γ -aminoálcool. A 2,4-dicetona substituída e a amina substituída podem ser aplicadas na etapa a) em quantidades que variam entre 0,5 a 2,0 moles, preferivelmente entre 1,0 a 1,2 moles. O solvente nas etapas a) e b) podem ser adicionadas em uma quantidade de 5 a 15 volumes, com base na quantidade total da dicetona, preferivelmente de 3 a 6 volumes. A proporção molar da β -enaminocetona na etapa b) pode ser de 0,5 para 6, preferivelmente de 1 para 3. A proporção molar de agente redutor para a β -enaminocetona na etapa b) pode estar entre 3 para 8, preferivelmente entre 4 para 6; o agente redutor pode ser selecionado do grupo que compreende sódio metálico, NaBH_4 em ácido acético, liga de Ni-Al. Preferivelmente, o agente redutor é o sódio metálico por que é um reagente barato.

[00305] O γ -aminoálcool que pode ser usado para fazer o composto (XI) pode ser sintetizado como descrito na literatura e também mencionado aqui acima ou esse composto pode ser adquirido diretamente comercialmente e usado como um composto de partida em uma reação para obter o composto representado pela fórmula (XI). Particularmente, o γ -aminoálcool pode ser reagido com um composto de cloreto de benzoíla substituído ou não substituído na presença de uma base para obter o composto representado pela fórmula (XI) (referido aqui também como etapa c), não importando se o γ -aminoálcool foi sintetizado como descrito na literatura ou comercialmente adquirido). A proporção molar entre o cloreto de benzoíla substituído ou não substituído e o γ -aminoálcool pode variar entre 2 para 4, preferivelmente 2 para 3. A base pode ser qualquer composto químico básico que seja capaz de deprotonar o γ -aminoálcool. A dita base pode ter um $\text{p}K_a$ de pelo menos 5; ou pelo

menos 10 ou preferivelmente entre 5 e 40, em que o pK_a é uma constante já conhecida pela pessoa versada na técnica como o algoritmo negativo da constante de dissociação de ácido k_a . Preferivelmente, a base é piridina; uma trialkilamina, por exemplo, trietilamina; ou um hidróxido de metal, por exemplo, NaOH, KOH. Preferivelmente, a base é piridina. A proporção molar entre a base e o γ -aminoálcool pode variar de 3 para 10, preferivelmente de 4 para 6.

[00306] O solvente usado em qualquer uma das etapas a), b) e c) pode ser selecionado a partir de qualquer um dos solventes orgânicos tais como tolueno, diclorometano, 2-propanol, ciclohexano ou misturas de qualquer solvente orgânico. Preferivelmente, o tolueno é usado em cada uma das etapas a), b) e c). Mais preferivelmente, uma mistura de tolueno e 2-propanol é usada na etapa b). O solvente na etapa c) pode ser adicionado em uma quantidade de 3 a 15 volumes, preferivelmente 5 a 10 volumes com base no γ -aminoálcool.

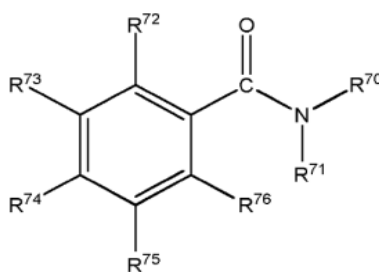
[00307] A mistura de reação em qualquer uma das etapas a), b) e c) pode ser agitada com o uso de qualquer tipo de agitador convencional por mais do que cerca de uma hora, preferivelmente por mais do que cerca de 3 horas e o mais preferivelmente por mais do que cerca de 10 horas, mas menos do que cerca de 24 horas. A temperatura de reação para qualquer uma das etapas a) e b) pode ser a temperatura ambiente, isto é, entre cerca de 15 a cerca de 30°C, preferivelmente ente cerca de 20 a cerca de 25°C. A temperatura de reação na etapa c) pode variar entre 0 e 10°C, preferivelmente entre 5 e 10°C. A mistura de reação em qualquer uma das etapas a), b) e c) pode ser refluída por mais do que cerca 10 horas, preferivelmente por mais do que cerca de 20 horas, mas menos do que cerca de 40 horas ou até que a reação esteja completa (a conclusão da reação pode ser medida pela Cromatografia a Gás, GC).

[00308] A mistura de reação das etapas a) e b) pode ser então

deixada esfriar até a temperatura ambiente, isto é, em uma temperatura entre cerca de 15 a cerca de 30°C, preferivelmente ente cerca de 20 a cerca de 25°C. O solvente e qualquer excesso de componentes podem ser removidos em qualquer uma das etapas a), b) e c) por qualquer método conhecido na técnica, tal como evaporação ou lavagem. O produto obtido em qualquer uma das etapas b) e c) pode ser separado da mistura de reação por qualquer método conhecido na técnica, tal como pela extração sobre sais de metal, por exemplo, sulfato de sódio.

[00309] A proporção molar do doador interno de fórmula (XI) em relação ao magnésio pode ser de 0,02 para 0,5. Preferivelmente, essa proporção molar está entre 0,05 a 0,2.

[00310] Uma benzamida pode ser usada como doador interno. Compostos adequados possuem uma estrutura de acordo com a fórmula X:



Fórmula X

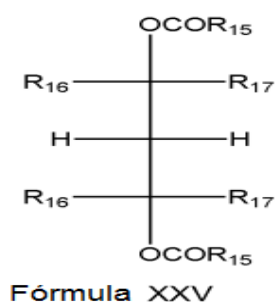
[00311] R⁷⁰ e R⁷¹ são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio ou uma alquila. Preferivelmente, a dita alquila tem entre 1 e 6 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 3 átomos de carbono. Mais preferivelmente, R⁷⁰ e R⁷¹ são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio ou metila.

[00312] R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵, R⁷⁶ são, cada um, selecionados independentemente entre hidrogênio, um heteroátomo (preferivelmente um haleto) ou um grupo hidrocarbila selecionado por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O

dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 8 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00313] Exemplos não limitantes adequados de "benzamidas" incluem as benzamidas (R^{70} e R^{71} são ambos hidrogênios e cada um de R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} são hidrogênios) também denotadas como BA-2H ou metilbenzamida (R^{70} é hidrogênio; R^{71} é metila e cada um de R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} são hidrogênios) também denotada como BA-HMe ou dimetilbenzamida (R^{70} e R^{71} são metila e cada um de R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} são hidrogênios) também denotada como BA-2Me. Outros exemplos incluem monoetilbenzamida, dietilbenzamida, metiletilbenzamida, 2-(trifluormetil)-benzamida, N,N-dimetil-2-(trifluormetil)benzamida, 3-(trifluormetil)benzamida, N,N-dimetil-3-(trifluormetil)benzamida, 2,4-dihidróxi-N-(2-hidroxietil)benzamida, N-(1H-benzotriazol-1-ilmetil)benzamida, 1-(4-etilbenzoil)piperazina, 1-benzoilpiperidina.

[00314] Como discutido no WO 2013124063, 1,5-diésteres de acordo com a fórmula XXV podem ser usados como doadores internos, Esses 1,5 diésteres possuem dois centros quirais sem seus carbonos C2 e C4. Existem 4 isômeros, que são o meso-isômero 2R,4S, o meso-isômero 2S,4R e os isômeros 2S,4S e 2R,4R. Uma mistura de todos eles é chamada de diéster "rac".



[00315] R^{15} um grupo hidrocarbila independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00316] R^{16} e R_{17} são diferentes com relação um ao outro. Ambos os grupos R^{16} podem ser iguais ou diferentes. Ambos os grupos R^{17} podem ser iguais ou diferentes. Os grupos R^{16} e R_{17} são selecionados independentemente do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio e um grupo hidrocarbila independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcoxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00317] Um exemplo de um composto de acordo com a fórmula XXV é o dibenzoato de pentanodiol.

[00318] O composto de acordo com a fórmula XXV tem dois estereocentros (em C2 e C4), compreende dois dos assim chamados estereocentros cada um dando origem a duas configurações diferentes e, portanto, a um total de quatro estereoisômeros. Existem dois conjuntos de diastereômeros (ou diastereoisômeros), cada um compreendendo dois enantiômeros. Os enantiômeros diferem em ambos estereocentros e são, portanto, imagens em espelho um do outro.

[00319] Os grupos R^{16} e R_{17} podem ser trocados de posição. Em

outras palavras, a imagem em espelho do composto de Fórmula XXV que possui os dois grupos R^{17} no lado esquerdo da estrutura. O composto na fórmula XXV é o meso-isômero (2R,4S) enquanto que a imagem em espelho (não mostrada) é o meso-isômero (2S,4R). O composto de fórmula XXV é um meso-isômero, isto é, ele contém dois estereocentros (centros quirais), mas não é quiral.

[00320] Os outros dois isômeros a seguir são possíveis: um isômero (2S,4S) (não mostrado), um isômero (2R,4R) (não mostrado). R e S ilustram os centros quirais das moléculas, como conhecido pela pessoa versada na técnica. Quando uma mistura de 2S, 4S e 2R, 4R está presente, essa é chamada de "rac". Esses doadores internos estão descritos em detalhes no WO 2013/124063 que mostra as projeções de Fisher de todos os isômeros.

[00321] Em uma modalidade, pelo menos um grupo R^{16} e R^{17} pode ser selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, C_1 - C_{10} alquila linear e ramificada; C_3 - C_{10} cicloalquila; C_6 - C_{10} arila; e C_7 - C_{10} alcarila e um grupo aralquila. Mais preferivelmente, pelo menos um grupo de R^{16} e R^{17} é selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila e halofenila.

[00322] Preferivelmente, qualquer um de R^{16} e R^{17} representa hidrogênio. Mais preferivelmente, R^{16} e R^{17} representam um grupo metila ou etila. É particularmente preferido quando qualquer um de R^{16} e R^{17} representa hidrogênio e o outro R^{16} e R^{17} representam um grupo metila ou etila.

[00323] Preferivelmente, R^{15} é selecionado independentemente de grupos que contêm anel de benzeno, tais como fenila, fenila substituída por aquila, alcoxila ou halogênio; opcionalmente, os átomos de carbono sobre o anel de benzeno sendo substituídos por um heteroátomo de oxigênio e/ou nitrogênio; alquenila ou alquenila

substituída por fenila, tal como vinila, propenila, estirila; alquila tal como metila, etila, propila, etc.

[00324] Mais preferivelmente, R^{15} representa um grupo fenila. Particularmente preferido é o dibenzoato de meso pentano-2,4-diol (mPDDB).

[00325] O sistema catalisador de acordo com a presente invenção inclui um cocatalisador. Como usado aqui, um "co-catalisador" é uma expressão bem conhecida na técnica dos catalisadores de Ziegler-Natta e é reconhecido ser uma substância capaz de converter o pró-catalisador em um catalisador de polimerização ativo. Geralmente, o cocatalisador é um composto organo-metálico que contém um metal do grupo 1, 2, 12 ou 13 do Sistema Periódico dos Elementos (Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, 1989- 1990).

[00326] O cocatalisador pode incluir quaisquer compostos conhecidos na técnica para serem usados como "co-catalisadores" tais como hidretos, alquilas ou arila de alumínio, lítio, zinco, estanho, cádmio, berílio, magnésio e suas combinações. O cocatalisador pode ser um cocatalisador de hidrocarbila de alumínio representado pela fórmula R^{20}_3Al .

[00327] R^{20} é selecionado independentemente hidrogênio, halogênio ou uma hidrocarbila independentemente selecionado, por exemplo, entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Com a condição

de que pelo menos um R^{20} seja um grupo hidrocarbila. Opcionalmente, dois ou três grupos R^{20} são unidos em uma estrutura heterocíclica que forma um radical cíclico.

[00328] Exemplos não limitantes de grupos R^{20} adequados são: metil, etil, propila, isopropila, butila, isobutila, t-butila, pentila, neopentila, hexila, 2-metilpentila, heptila, octila, isooctila, 2-etilhexila, 5,5-dimetilhexila, nonila, decila, isodecila, undecila, dodecila, fenila, fenetila, metoxifenila, benzila, tolila, xilila, naftila, metilnaftila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, e ciclo-octila.

[00329] Exemplos adequados dos compostos de hidrocarbila de alumínio como cocatalisadores incluem triisobutil (TIBA), trihexilalumínio, hidreto de di-isobutilalumínio (DIBALH), hidreto de dihexilalumínio, hidreto de isobutilalumínio, d-hidreto de hexilalumínio, diisobutilhexilalumínio, isobutil dihexilalumínio, trimetilalumínio, trietilalumínio, tripropilalumínio, triisopropilalumínio, tri-n-butilalumínio, trioctilalumínio, tridecilalumínio, tridodecilalumínio, tribenzilalumínio, trifenilalumínio, trinaftilalumínio, e tritolilalumínio. Em uma modalidade, o cocatalisador é selecionado entre trietilalumínio, triisobutilalumínio, trihexilalumínio, hidreto de di-isobutilalumínio, hidreto de dihexilalumínio. Mais preferivelmente, trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio e/ou trioctilalumínio. O mais preferivelmente, trietilalumínio (abreviado como TEAL).

[00330] O cocatalisador também pode ser um composto de hidrocarbila alumínio representado pela fórmula $R^{21}_mAlX^{21}_{3-m}$.

[00331] R^{21} é um grupo alquila. O dito grupo alquila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo alquila pode ser substituído ou não substituído. Preferivelmente, o dito grupo alquila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 a 12 átomos de carbono, até mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00332] Exemplos não limitantes de grupos R^{21} adequados são:

metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutil, t-butila, pentila, neopentila, hexila, 2-metilpentila, heptila, octila, isooctila, 2-etilhexila, 5,5-dimetilhexila, nonila, decila, isodecila, undecila e dodecila.

[00333] X^{21} é selecionado do grupo que consiste em fluoreto (F-), cloreto (Cl-), brometo (Br-) ou iodeto (I-) ou um alcóxido (RO⁻). O valor de m é preferivelmente 1 ou 2.

[00334] Exemplos não limitantes de compostos de alquil alumínio adequados para o cocatalisador incluem tetraetil-dialuminoxano, metilaluminoxano, isobutilaluminoxano, tetraisobutil-dialuminoxano, dietil-alumínioetóxido, cloreto de diisobutilalumínio, dicloreto de metilalumínio, cloreto de dietilalumínio, dicloreto de etilalumínio e cloreto de dimetilalumínio.

[00335] Exemplos não limitantes de compostos adequados incluem tetraetildialuminoxano, metilaluminoxano, isobutilaluminoxano, tetraisobutildialuminoxano, etóxido de dietilalumínio, cloreto de diisobutilalumínio, dicloreto de metilalumínio, cloreto de dietilalumínio, dicloreto de etilalumínio e cloreto de dimetilalumínio. Preferivelmente, o cocatalisador é trietilalumínio.

[00336] Preferivelmente, o cocatalisador é trietilalumínio. A proporção molar de alumínio para titânio pode estar entre cerca de 5:1 a cerca de 500:1 ou entre cerca de 10:1 a cerca de 200:1 ou entre cerca de 15:1 a cerca de 150:1 ou entre cerca de 20:1 a cerca de 100:1. A proporção molar de alumínio para titânio é preferivelmente cerca de 45:1.

[00337] A invenção se refere a um processo para fazer o sistema catalisador pelo contato com um catalisador do tipo Ziegler-Natta, um cocatalisador e um doador de elétron externo de acordo com a presente invenção. O pró-catalisador, o cocatalisador e o doador externo podem ser contatados de qualquer maneira conhecida pela pessoa versada na técnica; e como também descrito aqui, mais

especificamente como nos Exemplos.

[00338] A invenção se refere adicionalmente a um processo para fazer uma poliolefina pelo contato de uma olefina com o sistema catalisador de acordo com a presente invenção. O pró-catalisador, o cocatalisador, o doador externo e a olefina podem ser contatados de qualquer maneira conhecida pela pessoa versada na técnica; e como também descrito aqui.

[00339] Por exemplo, o doador externo no sistema catalisador de acordo com a presente invenção pode ser complexado com o cocatalisador e misturado com o pró-catalisador (pré-mistura) antes do contato entre a composição catalisadora e a olefina. O doador externo também pode ser adicionado independentemente ao reator de polimerização. O pró-catalisador, o cocatalisador e o doador externo podem ser misturados ou combinados de outra maneira antes da adição ao reator de polimerização.

[00340] O contato da olefina com o sistema catalisador de acordo com a presente invenção pode ser feito sob condições padronizadas de polimerização, conhecidas pela pessoa versada na técnica. Veja, por exemplo, Pasquini, N. (ed.) "Polypropylene handbook" 2ª edição, Carl Hanser Verlag Munich, 2005. Capítulo 6.2 e referências citadas aqui.

[00341] O processo de polimerização pode ser um processo de polimerização em fase gasosa, em suspensão ou em massa, que opera em um ou mais do que um reator. Um ou mais monômeros de olefina podem ser introduzidos em um reator de polimerização para reagir com a composição catalisadora e para formar um polímero baseado em olefina (ou um leito fluidizado de partículas de polímero).

[00342] No caso da polimerização em uma suspensão (fase líquida), um agente de dispersão está presente. Agentes de dispersão adequados incluem, por exemplo, propano, n-butano, isobutano,

n-pentano, isopentano, hexano (por exemplo, iso- ou n-), heptano (por exemplo, iso- ou n), octano, ciclohexano, benzeno, tolueno, xileno, propileno líquido e/ou suas misturas. A polimerização tal como, por exemplo, a temperatura e o tempo de polimerização, pressão do monômero, prevenção de contaminação do catalisador, escolha do meio de polimerização em processos em suspensão, o uso de ingredientes adicionais (como o hidrogênio) para controlar a massa molar do polímero e outras condições são bem conhecidas pelas pessoas versadas na técnica. A temperatura de polimerização pode variar dentro de amplos limites e está, por exemplo, para a polimerização do propileno, entre 0°C e 120°C, preferivelmente entre 40°C e 100°C. A pressão durante a (co) polimerização do propileno está, por exemplo, entre 0,1 e 6 Mpa, preferivelmente entre 1 a 4 Mpa.

[00343] Vários tipos de poliolefinas são preparadas tais como as homopoliolefinas, copolímeros aleatórios e poliolefina heterofásica. Para a última, especialmente para o polipropileno heterofásico, o seguinte é observado.

[00344] Copolímeros de propileno heterofásico são geralmente preparados em um ou mais reatores, pela polimerização do propileno e opcionalmente uma ou mais outras olefinas, por exemplo, etileno, na presença de um catalisador e subsequente polimerização de uma mistura de propileno- α -olefina. Os materiais poliméricos resultantes podem mostrar múltiplas fases (dependendo da proporção do monômero), mas a morfologia específica geralmente depende do método de preparação e da proporção de monômero. Os copolímeros de propileno heterofásico empregados no processo de acordo com a presente invenção podem ser produzidos usando qualquer técnica convencional conhecida pela pessoa versada na técnica, por exemplo processo de polimerização em múltiplos estágios, tais como a polimerização em massa, polimerização em fase gasosa,

polimerização em suspensão, polimerização em solução ou qualquer combinação dessas. Quaisquer sistemas catalisadores convencionais, por exemplo, Ziegler-Natta ou metalloceno, podem ser usados. Tais técnicas e catalisadores estão descritos, por exemplo, no WO06/010414; Polypropylene and other Polyolefins, by Ser van der Ven, Studies in Polymer Science 7, Elsevier 1990; WO06/010414, US4399054 e US4472524.

[00345] A massa molar da poliolefina obtida durante a polimerização pode ser controlada pela adição de hidrogênio ou qualquer outro agente conhecido por ser adequado para o propósito durante a polimerização. A polimerização pode ser realizada de modo contínuo ou em lotes. Os processos de polimerização em suspensão, em massa e em fase gasosa, processos em múltiplos estágios de cada um desses tipos de processos de polimerização ou combinações dos diferentes tipos de processos de polimerização em um processo de múltiplos estágios são contemplados nesses. Preferivelmente, o processo de polimerização é um processo em fase gasosa em estágio único ou múltiplos estágios, por exemplo, um processo em fase gasosa de dois estágios, por exemplo, em que cada estágio, um processo em fase gasosa é usado ou inclui um reator de polimerização separado (pequeno).

[00346] Exemplos de processos de polimerização em fase gasosa incluem ambos os sistemas de reatores em leito agitado e de reator em leito fluidizado; tais processos são bem conhecidos na técnica. Sistemas de reator de polimerização de olefina em fase gasosa típicos compreendem, tipicamente, um vaso de reação ao qual monômeros de olefina e um sistema catalisador podem ser adicionados e que contêm um leito agitado de partículas poliméricas em crescimento. Preferivelmente, o processo de polimerização é um processo em fase gasosa de estágio único ou de múltiplos estágios, por exemplo, 2

estágios, processo em fase gasosa em que cada estágio um processo em fase gasosa é usado.

[00347] Como usado aqui, "polimerização em fase gasosa" é o caminho de um meio de fluidização ascendente, o meio de fluidização que contém um ou mais monômeros, na presença de um catalizador através de um leito fluidizado de partículas poliméricas mantidas em um estado fluidizado pelo meio fluido auxiliado pela agitação mecânica. Exemplos de polimerização em fase gasosa são leito fluidizado, leito agitado horizontal e leito agitado vertical.

[00348] "Leito fluidizado", "fluidizado" ou "fluidificação" é um processo que contata gás-sólido, no qual o leito de partículas poliméricas finamente divididas é elevado e agitado por um fluxo crescente de gás opcionalmente auxiliado pela agitação mecânica. Em um "leito agitado", a velocidade do gás para cima é menor do que o limiar de fluidificação.

[00349] Um reator de polimerização em fase gasosa típico (ou reator em fase gasosa) inclui um vaso (isto é, o reator), o leito fluidizado, um sistema de descarga do produto e pode incluir um agitador mecânico, uma placa de distribuição, uma tubulação de entrada e de saída, um compressor, um arrefecedor de gás do ciclo ou trocador de calor. O vaso pode incluir uma zona de reação e pode incluir uma zona de redução da velocidade, que está localizada acima da zona de reação (ou seja, o leito). O meio fluido pode incluir gás propileno e pelo menos um outro gás tal como uma olefina e/ou um veículo gasoso tal como hidrogênio ou nitrogênio. O contato pode ocorrer por meio da alimentação da composição catalisadora no reator de polimerização e da introdução da olefina no reator de polimerização. Em uma modalidade, o processo inclui contatar a olefina com um cocatalisador. O cocatalisador pode ser misturado com o pró-catalisador (pré-mistura) antes da introdução do pró-catalisador

no reator de polimerização. O cocatalisador também pode ser adicionado ao reator de polimerização independentemente do pró-catalisador. A introdução independente do cocatalisador no reator de polimerização pode ocorrer (substancialmente) simultaneamente com a alimentação do pró-catalisador.

[00350] A olefina de acordo com a invenção pode ser selecionada entre mono- e di-olefinas que contêm 2 a 40 átomos de carbono. Monômeros de olefina adequados incluem as alfa-olefinas, tais como etileno, propileno, alfa-olefinas que possuem entre 4 e 20 átomos de carbono (ou seja, C4-20), tais como 1-buteno, -penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno e semelhantes; C4-C20 diolefinas, tais como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-vinil-2-norborneno (VNB), 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e dicitlopentadieno; compostos de vinila aromáticos que possuem entre 8 e 40 átomos de carbono (ou seja, C8-C40) incluindo estireno, o-, m- e p-metilestireno, divinilbenzeno, vinilbifenil, vinilnaftaleno; compostos de vinila aromáticos C8-C40 substituídos com halogênio tais como cloroestireno e fluorestireno.

[00351] Preferivelmente, a olefina é o propileno ou uma mistura de propileno e etileno, para resultar em um polímero baseado em propileno, tal como um homopolímero de propileno ou copolímero de propileno-olefina. A olefina pode ser uma alfa-olefina que tem até 10 átomos de carbono, tal como etileno, butano, hexano, heptano e octeno. Um copolímero de propileno é entendido aqui incluir ambos os assim chamados copolímeros aleatórios que possuem, tipicamente, um conteúdo de comonômero relativamente baixo, por exemplo, até 10 % em mol, assim como os assim chamados copolímeros PP de impacto ou copolímeros de PP heterofásicos, que compreendem conteúdos de comonômero elevados, por exemplo, entre 5 e 80% em

mols, mais tipicamente entre 10 a 60% em mol. Os copolímeros de PP de impacto são na realidade misturas de diferentes polímeros de propileno; tais copolímeros podem ser feitos em um ou dois reatores e podem ser misturas de um primeiro componente com baixo conteúdo de comonômero e alta cristalinidade e um segundo componente de alto conteúdo de comonômero que possui baixa cristalinidade ou até propriedades elásticas. Tais copolímeros aleatórios e de impacto são bem conhecidos daqueles versados na técnica. Um copolímero aleatório de propileno-etileno pode ser produzido em um reator. Copolímeros de PP de impacto podem ser produzidos em dois reatores: o homopolímero de polipropileno pode ser produzido em um primeiro reator; o conteúdo do primeiro reator é subsequentemente transferido para um segundo reator no qual o etileno (e opcionalmente o propileno) é introduzido. Isso resulta na produção de copolímero de propileno-etileno (isto é, um copolímero de impacto) no segundo reator.

[00352] A presente invenção também se refere a uma poliolefina, preferivelmente um polipropileno obtido ou obtenível pelo processo que compreende contatar uma olefina, preferivelmente propileno ou uma mistura de propileno e etileno com o pró-catalisador de acordo com a presente invenção. As expressões polímero de polipropileno ou baseado em propileno são usadas aqui alternativamente. O polipropileno pode ser um homopolímero de propileno ou uma mistura de propileno e etileno, tal como um copolímero baseado em propileno, por exemplo, copolímero de propileno-olefina heterofásico; copolímero de propileno-olefina aleatório, preferivelmente a olefina nos copolímeros baseados em propileno sendo uma olefina C2 ou C4-C6, tal como etileno, butileno, penteno ou hexeno. Tais copolímeros baseados em propileno são conhecidos da pessoa versada na técnica; eles também estão descritos acima.

[00353] A presente invenção também se refere a uma poliolefina, preferivelmente um polímero baseado em propileno obtido ou obtenível pelo processo como descrito aqui acima, compreendendo contatar propileno ou uma mistura de propileno e etileno com um sistema catalisador de acordo com a presente invenção.

[00354] Em uma modalidade, a presente invenção se refere à produção de um homopolímero de polipropileno. Para tal polímero, propriedades tais como isotaticidade e rigidez e emissão podem ser importantes.

[00355] Em uma modalidade de acordo com a presente invenção, um copolímero (aleatório) de propileno e monômeros de etileno é obtido. Para tal polímero, propriedades tais como XS e aumento de haze reduzido depois de um tempo podem ser importantes.

[00356] Em uma modalidade de acordo com a presente invenção, um polipropileno heterofásico que possui uma fase de matriz ou qualquer homopolímero de polipropileno ou um copolímero aleatório de propileno e etileno e uma fase dispersa de borracha de etileno propileno. Isso é chamado de "polipropileno de impacto". Para tal polímero, propriedades tais como rigidez (relatada como módulo de flexão) e impacto podem ser importantes.

[00357] O conteúdo de comonômero usado na adição ao propileno (por exemplo, etileno ou C4-C6 olefina) pode variar entre 0 e 8% em peso com base no peso total do polímero, preferivelmente entre 1 e 4% em peso.

[00358] O "conteúdo de comonômero" ou conteúdo de "C2" no contexto da presente invenção significa o percentual em peso (% em peso) respectivamente, do comonômero ou etileno incorporado no peso total do polímero obtido e medido com FT-IR. O método FT-IR foi calibrado usando dados de RMN.

[00359] Várias propriedades dos polímeros são discutidas aqui.

[00360] A poliolefina, preferivelmente o polipropileno de acordo com a presente invenção tem uma distribuição de peso molecular maior do que 3,5, preferivelmente maior do que 4, mais preferivelmente maior do que 4,5 e por exemplo, abaixo de 10 ou abaixo de 9 ou até abaixo de 6. A distribuição de peso molecular das poliolefinas, preferivelmente do polipropileno de acordo com a presente invenção está, por exemplo, entre 3,5 e 9, preferivelmente entre 4 e 6, mais preferivelmente entre 4,5 e 6.

[00361] Fração solúvel em xileno (XS) está preferivelmente entre cerca de 0,5% em peso a cerca de 10% em peso, ou entre cerca de 1% em peso a cerca de 8% em peso, ou entre 2 e 6% em peso, ou entre cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso. Preferivelmente a quantidade de xileno (XS) é menor do que 6% em peso, preferivelmente menor do que 5% em peso, mais preferivelmente menor do que 4% em peso ou até menor do que 3% em peso e o mais preferivelmente menor do que 2,7% em peso.

[00362] A taxa de produção está preferivelmente entre cerca de 1 kg/g/h a cerca de 100 kg/g/h, ou entre cerca de 10 kg/g/h a cerca de 40 kg/g/h.

[00363] MFR está preferivelmente entre cerca de 0,01 g/10 min a cerca de 2000 g/10 min, ou entre cerca de 0,01 g/10 min a cerca de 1000 g/10 min; ou entre cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 500 g/10 min, ou entre cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 150 g/10 min, ou entre cerca de 1 g/ 10 min a cerca de 100 g/10 min.

[00364] O polímero de olefina obtido na presente invenção é considerado ser um polímero termoplástico. A composição de polímero termoplástico de acordo com a invenção também pode conter um ou mais aditivos usuais, como aqueles mencionados acima, incluindo estabilizadores, por exemplo, estabilizadores térmicos, antioxidantes, estabilizadores de UV; corantes, como pigmentos e tintas;

clarificadores; modificadores da tensão superficial; lubrificantes; retardantes de chama; agentes para liberação do molde; agentes que melhoram a fluidez; plastificantes; agentes antiestéticos; modificadores de impacto; agentes de expansão; cargas e agentes de reforço; e/ou componentes que intensificam a ligação interfacial entre o polímero e a carga, tal como um polipropileno maleatado, no caso do polímero termoplástico é uma composição de polipropileno. A pessoa versada na técnica pode selecionar qualquer combinação adequada de aditivos e quantidades de aditivos sem experimentação excessiva.

[00365] A quantidade de aditivos depende de seu tipo e função; tipicamente está entre 0 a cerca de 30% em peso; preferivelmente entre 0 a cerca de 20% em peso; mais preferivelmente entre 0 a cerca de 10% em peso e o mais preferivelmente entre 0 a cerca de 5% em peso com base no peso total da composição. A soma de todos os componentes em um processo para formar as poliolefinas, preferivelmente os polímeros baseados em propileno ou suas composições devem adicionar até 100% em peso.

[00366] A composição de polímero termoplástico da invenção pode ser obtida pela mistura de um ou mais dos polímeros termoplásticos com um ou mais aditivos pelo uso de qualquer meio adequado. Preferivelmente, a composição de polímero termoplástico da invenção é feita de uma forma que permite o processamento fácil em um artigo moldado em uma etapa subsequente, como na forma de um pélete ou grânulo. A composição pode ser uma mistura de diferentes partículas ou péletes; como uma mistura de um polímero termoplástico e um lote máster da composição de agente de nucleação ou uma mistura de péletes de um polímero termoplástico que compreende um dos dois agentes de nucleação e um particulado que compreende o outro agente de nucleação, possivelmente péletes de um polímero termoplástico que compreendem o dito agente de

nucleação. Preferivelmente, a composição de polímero termoplástico da invenção está na forma de um pélete ou grânulo como obtido pela mistura de todos os componentes em um dispositivo como uma extrusora; a vantagem sendo uma composição com concentrações homogêneas e bem definidas dos agentes de nucleação (e outros componentes).

[00367] A invenção também se refere ao uso das poliolefinas, preferivelmente os polímeros baseados em propileno (também chamados de polipropilenos) de acordo com a invenção na moldagem por injeção, moldagem por sopro, moldagem por extrusão, moldagem por compressão, fundição, moldagem por injeção em parede fina, etc., por exemplo, em aplicações para contato com alimento.

[00368] Adicionalmente, a invenção se refere a um artigo moldado que compreende a poliolefina, preferivelmente o polímero baseado em propileno de acordo com a presente invenção.

[00369] A poliolefina, preferivelmente o polímero baseado em propileno de acordo com a presente invenção pode ser transformada em artigos moldados (semi)-finalizados usando uma variedade de técnicas de processamento. Exemplos de técnicas de processamento adequadas incluem moldagem por injeção, moldagem por injeção e compressão, moldagem por injeção em parede fina, extrusão e moldagem por compressão e extrusão. A moldagem por injeção é amplamente usada para produzir artigos tais como, por exemplo, tampas e fechos, baterias, baldes, recipientes, partes externas automotivas como para-choques, partes interiores automotivas como painéis de instrumentos ou partes automotivas sob a capota. A extrusão é, por exemplo, amplamente usada para produzir artigos tais como hastes, folhas, filmes e canos. A moldagem por injeção em parede fina pode, por exemplo, ser usada para fazer aplicações de embalagem com paredes finas para ambos os segmentos, alimentício e não alimentício.

Isso inclui baldes e recipientes e embalagens para margarina e copos para laticínios.

[00370] É observado que a invenção se refere a todas as combinações possíveis de características citadas nas reivindicações. As características descritas na descrição podem ainda ser combinadas.

[00371] Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes com propósitos de ilustração, é compreendido que tais detalhes são apenas para aquele propósito e variações podem ser feitas por aqueles versados na técnica sem se afastar do espírito e do escopo da invenção como definida nas reivindicações.

[00372] Deve ser observado que a invenção se refere a todas as possíveis combinações de características aqui descritas; em particular são preferidas aquelas combinações de características que estão presentes nas reivindicações.

[00373] Deve ser observado ainda que a expressão "compreendendo" não exclui a presença de outros elementos. Entretanto, também deve ser compreendido que uma descrição de um produto que compreende certos componentes também descreve um produto que consiste nesses componentes. Similarmente, também deve ser compreendido que a descrição de um processo que compreende certas etapas também descreve um processo que consiste nessas etapas.

[00374] A invenção será esclarecida adicionalmente com os seguintes exemplos, sem estar limitada a eles.

Exemplos

[00375] Trietoxissilano de dimetilamino (DEATES) é um doador de elétron externo que foi sintetizado de acordo com o Exemplo 1 de US 7.238.758 B2 que está incorporada por referência.

Preparação do pró-catalisador I

Formação da etapa de Grignard

[00376] Um frasco sob agitação, equipado com um condensador de refluxo e um funil, foi preenchido com pó de magnésio (24,3 g). O frasco foi colocado sob nitrogênio. O magnésio foi aquecido a 80°C por uma hora, depois do que éter dibutílico (DBE) (150 ml), iodo (0,03 g) e n-clorobutano (4 ml) foram sucessivamente adicionados. Depois que a cor do iodo tinha desaparecido, a temperatura foi elevada para 80°C e uma mistura de n-clorobutano (110 ml) e DBE (750 ml) foi lentamente adicionada por 2,5 horas. Pela decantação, a solução incolor acima do precipitado, uma solução de cloreto de butilmagnésio (produto de reação da etapa A) com uma concentração de 1,0 mol de Mg/l foi obtida.

B. Preparação do Produto de Reação Intermediário

[00377] 250 ml de éter dibutílico foram introduzidos em um reator de 1 L equipado com uma hélice agitadora e dois defletores. O reator teve o termostato ajustado para 35°C e a velocidade de agitação foi mantida a 200 rpm. Depois 360 ml de uma solução resfriada (para 15°C) do produto de reação de Grignard como preparado em A e 180 ml de uma solução resfriada (para 15°C) de 38 ml de tetraetoxissilano (TES) em 142 ml de DBE foram alimentados no reator por 400 min com misturação preliminar em um mini-misturador de 0,15 ml de volume, que foi resfriado para 15°C por meio de água fria que circula no revestimento do mini-misturador. O tempo de pré-misturação foi de 18 segundos no mini-misturador e no tubo de conexão entre o mini-misturador e o reator. A velocidade de agitação do mini-misturador foi de 1000 rpm. Depois da finalização da adição, a mistura de reação foi mantida a 35°C por 0,5 horas. Depois, o reator foi aquecido a 60°C e mantido nessa temperatura por 1 hora. Depois o agitador foi parado e a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido por decantação. A substância sólida foi

lavada três vezes usando 300 ml de heptano. Como resultado, um produto de reação branco sólido foi obtido e suspenso em 200 ml de heptano.

[00378] Sob uma atmosfera de nitrogênio inerte a 20°C, um frasco de vidro de 250 ml equipado com um agitador mecânico é preenchido com uma suspensão de 5 g do produto de reação da etapa B disperso em 60 ml de heptano. Subsequentemente, uma solução de 0,86 ml de metanol (MeOH/Mg = 0,5 ml) em 20 ml de heptano é adicionada sob agitação durante uma hora. Depois de manter a mistura de reação a 20°C por 30 minutos, a suspensão foi deixada aquecer lentamente até 30°C por 30 min e mantida nessa temperatura por outras duas horas. Finalmente, o líquido sobrenadante é decantado a partir do produto de reação sólido que foi lavado uma vez com 90 ml de heptano a 30°C.

C. Preparação do Componente Pró-catalisador

[00379] Um reator foi colocado sob nitrogênio e 125 ml de tetracloreto de titânio foi adicionado a ele. O reator foi aquecido a 90°C e uma suspensão, contendo cerca de 5,5 g do suporte obtido na etapa C em 15 ml de heptano, foi adicionada a ele sob agitação. A mistura de reação foi mantida a 90°C por 10 min. Depois, benzoato de etila (EB) foi adicionado (proporção molar de EB/Mg = 0,15). A mistura de reação foi mantida por 60 min. Depois a agitação foi parada e a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido por decantação, depois do que o produto sólido foi lavado com clorobenzeno (125 ml) a 90°C por 20 min. A solução de lavagem foi removida por decantação, depois do que a mistura de tetracloreto de titânio (62,5 ml) e clorobenzeno (62,5 ml) foi adicionada. Depois, ftalato de di-n-butila (DNB) (proporção molar de DNB/Mg = 0,15) em 3 ml de clorobenzeno foi adicionado ao reator e a temperatura da mistura de reação foi aumentada para 115°C. A mistura de reação foi

mantida a 115°C por 30 min. Depois disso, a agitação foi parada e a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido pela decantação, depois do que uma mistura de tetracloreto de titânio (62,5 ml) e clorobenzeno (62,5 ml) foi adicionada. A mistura de reação foi mantida a 115°C por 30 min, depois do que a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido pela decantação e o sólido foi lavado cinco vezes usando 150 ml de heptano a 60°C, depois do que o componente pró-catalisador, suspenso em heptano, foi obtido.

Preparação do Pró-catalisador II (Comparativa)

[00380] O pró-catalisador II foi preparado de acordo com o método descrito em US 4.866.022. Essa patente descreve um componente que compreende um produto formado por: A. formar uma solução de uma espécie que contém magnésio a partir de carbonato de magnésio ou carboxilato de magnésio; B. precipitar as partículas sólidas de tal solução que contém magnésio pelo tratamento com um haleto de metal de transição e um organosilano que possui a fórmula: $R_nSiR'^{4-n}$, em que $n = 0$ a 4 e em que R é hidrogênio ou um radical alquila, haloalquila ou arila que contém um a cerca de dez átomos de carbono ou um radical halosilila ou radical haloalquilsilila que contém um a cerca de oito átomos de carbono e R' é OR ou um halogênio; C. precipitar novamente tais partículas sólidas de uma mistura que contém um éter cíclico; e D. tratar as partículas novamente precipitadas com um composto de metal de transição e um doador de elétron. Esse processo para a preparação de um componente catalisador está incorporado no presente pedido por referência.

Preparação do Pró-catalisador III (Comparativo)

[00381] WO03/068828 descreve um processo para a preparação de um componente catalisador na página 91 "preparação de componentes catalisadores sólidos", cuja seção está incorporada no

presente pedido por referência. Cloreto de magnésio, tolueno, epóxi cloropropano e fosfato de tributílica foram adicionados sob nitrogênio a um reator, seguido pelo aquecimento. Depois, foi adicionado anidrido ftálico. A solução foi resfriada para -25°C e TiCl_4 foi adicionado por gotejamento, seguido pelo aquecimento. Um doador interno foi adicionado (dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propileno glicol, dipropionato de 1,3-difenil-1,3-propileno-glicol ou dipropionato de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propileno glicol) e depois de agitar, um sólido foi obtido e lavado. O sólido foi tratado duas vezes com uma solução de tolueno, TiCl_4 , seguido pela lavagem com tolueno para obter o dito componente catalisador.

Preparação do Pró-catalisador IV (Comparativo)

[00382] US 4.771.024 descreve a preparação de um pró-catalisador na coluna 10, linha 61 até a coluna 11, linha 9. A seção "fabricação do catalisador sobre sílica" está incorporada no presente pedido por referência. O processo compreende combinar sílica seca com uma solução de magnésio carbonatado (dietóxido de magnésio em etanol foi borbulhado com CO_2). O solvente foi evaporado a 85°C . O sólido resultante foi lavado e uma mistura 50:50 de tetracloreto de titânio e clorobenzeno foi adicionada ao solvente junto com benzoato de etila. A mistura foi aquecida a 100°C e o líquido filtrado. Novamente, TiCl_4 e clorobenzeno foram adicionados, seguidos pelo aquecimento e a filtração. Uma adição final de TiCl_4 e clorobenzeno e cloreto de benzoila foi realizada, seguida pelo aquecimento e filtração. Depois da lavagem, o pró-catalisador foi obtido.

Produção em Lotes de Homopolímeros de Propileno

[00383] Experimentos de polimerização de propileno (Tabela 1) foram realizados usando o pró-catalisador i descrito acima. Trietilalumínio foi usado como cocatalisador e DiPDMS e DEATES

foram empregados como doadores externos. Os experimentos foram realizados em diferentes proporções molares de H_2/C_3 .

[00384] A reação de polimerização foi realizada em um reator de aço inoxidável com um volume de 1800 mL. Sob uma atmosfera de nitrogênio, o cocatalisador (TEAL) e o pró-catalisador sintetizados de acordo com o procedimento descrito acima e o doador de elétron externo foram alimentados no reator como soluções ou suspensões de heptano. 10 a 15 mg de pró-catalisador foram empregadas. A proporção molar de cocatalisador para titânio (do pró-catalisador) foi ajustada para 160 e a proporção de Si/Ti foi ajustada para 9. Durante essa dosagem, a temperatura do reator foi mantida abaixo de 30°C. Subsequentemente, o reator foi pressurizado usando uma proporção ajustada de propileno e hidrogênio e a temperatura e a pressão foram elevadas até seu ponto de ajuste (70°C e 20 barg). Depois que o ponto da pressão tinha sido atingido, a polimerização foi continuada por 60 minutos (isto é, tempo de polimerização = 60 minutos). Durante a reação de polimerização, a composição de gás de propileno e hidrogênio foi controlada usando medidores do fluxo de massa e o controle por GC online. Depois de atingir o tempo de polimerização, o reator foi despressurizado e resfriado até as condições ambientes. O polímero de propileno assim obtido foi removido do reator e armazenado em bolsas de alumínio.

Produção em Lote de Copolímeros de Propileno-etileno

[00385] A copolimerização de propileno e etileno foi realizada em um reator de aço inoxidável com um volume de 1800 mL. Os componentes cocatalisador (TEAL), pró-catalisador e o doador de elétron externo (composto de silano) foram dosados como soluções ou suspensões de heptano ao reator, que está sob uma atmosfera de nitrogênio, enquanto que a temperatura do reator é mantida abaixo de 30°C. Subsequentemente, o reator foi pressurizado usando uma

proporção de propileno, etileno e hidrogênio e a temperatura e a pressão foram elevadas até seu ponto de ajuste (60°C e 20 barg). Depois que o ponto da pressão tinha sido atingido, a polimerização foi continuada por 75 minutos. Durante a reação de polimerização, a composição do tampão de gás de propileno, etileno e hidrogênio foi controlada usando medidores do fluxo de massa e o controle por GC online. Depois de atingir o tempo de polimerização, o reator foi despressurizado e resfriado até as condições ambientes. O co-polímero aleatório de propileno-etileno assim obtido foi removido do reator e armazenado em bolsas de alumínio.

[00386] Abreviações e métodos de medição:

- rendimento de PP, kg/g de cat é a quantidade de polipropileno obtida por grama de componente catalisador.

- H_2/C_3 é a proporção molar de hidrogênio para propileno no tampão de gás do reator, medida pela cromatografia a gás online.

- Conteúdo de oligômeros se refere à quantidade em ppm em uma amostra de polímero dos oligômeros de alfa-olefina C2-C33, que tipicamente se originam do material de baixo peso molecular na composição polimérica. Uma amostra pesada de 50 a 100 mg do filamento de polímero produzido foi carregada em um tubo de material inerte. Esse tubo foi rapidamente purgado em temperatura ambiente usando hélio. O tubo foi aquecido a 200°C e um veículo gasoso foi passado sobre a amostra de polímero fundido por 30 minutos. Depois de sair do tubo, o veículo gasoso foi passado através de uma câmara fria, que condensou os componentes voláteis liberados do polímero. Subsequentemente, a câmara fria foi rapidamente aquecida para 250°C e os voláteis foram injetados em uma coluna CP-SIL5 GC (25 metros). A identificação dos componentes individuais foi realizada usando um detector de MS e a quantificação foi realizada usando um detector de FID.

Tabela 1. Resultados de um lote de homopolimerização de propileno

Exp Nº.	Pro-cat.	Doador Externo	Rendimento PP	MFR	H ₂ /C ₃	Conteúdo Oligômero
			(kg/g cat)	(dg/min)	(mol:mol)	(ppm)
CE1	I	DiPDMS	22,71	44,60	0,0582	1589
*1	I	DEATES	16,98	43,31	0,0272	1340
*2	I	DEATES	17,09	64,10	0,0342	1505
CE2	II	DiPDMS	11,77	44,84	0,0647	1735
CE2	II	DEATES	12,49	47,71	0,0265	1430
CE4	II	DiPDMS	15,79	74,71	0,0814	2286
CE5	II	DiPDMS	14,89	81,95	0,0869	2146
CE6	II	DEATES	11,81	70,00	0,0378	1780
CE7	II	DiPDMS	12,09	127,9	0,1271	2415
CE8	II	DEATES	8,83	193,0	0,0781	2219

Tempo de polimerização 75 min ao invés de 60 min. DiPDMS = diisopropil dimetoxissilano, DEATES = dietilamino trietoxissilano

[00387] A Tabela 1 acima mostra que, comparando os homopolímeros feitos usando o pró-catalisador I e o doador externo DEATES, são fornecidas composições de homopolímeros com menor conteúdo de oligômeros em MFR similar e que homopolímeros com MFR alto podem ser feitos aplicando uma proporção de H₂/C₃ no reator.

Preparação Semicontínua de Homopolímero de Propileno e Copolímero Heterofásico

[00388] As polimerizações em fase gasosa foram realizadas em um conjunto de dois reatores cilíndricos, horizontais em série, em que um homopolímero de propileno foi formado no primeiro reator e uma borracha de copolímero de etileno-propileno no segundo para preparar um copolímero de impacto. O primeiro reator foi operado de modo contínuo, o segundo reator de maneira em lote. Na síntese do homopolímero, o polímero foi carregado no reator secundário coberto com nitrogênio. O primeiro reator foi equipado com uma porta para o efluente gasoso para a reciclagem do gás do reator através de um

condensador e de volta através de uma linha de reciclagem para os bocais no reator. Ambos os reatores tinham um volume de um galão (3,8 litros), medindo 10 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. No primeiro reator, propileno líquido foi usado como líquido arrefecedor; para a síntese de copolímeros, a temperatura no segundo reator foi mantida constante com uma camisa de refrigeração. Os pró-catalisadores I e II foram introduzidos no primeiro reator como uma suspensão com 5 a 7 por cento em peso em hexano através de um bocal de adição de catalisador-propileno líquido.

[00389] O doador externo e TEAL em hexano foram alimentados ao primeiro reator através de um bocal de adição de propileno líquido diferente. Para a produção de um polímero heterofásico, uma proporção de Al/Mg de 9 e uma proporção de Al/Si de 13,5 foi usada.

[00390] Durante a operação, o polipropileno em pó produzido no primeiro reator passou através de um reservatório e foi descarregado através de um sistema de descarga de pó no segundo reator. O leito polimérico em cada reator foi agitado pelas pás acopladas a um eixo longitudinal dentro do reator, que foi girado em cerca de 50 rpm no primeiro e cerca de 75 rpm no segundo reator. A temperatura e a pressão do reator foram mantidas em 61°C e 2,2 Mpa no primeiro e para a síntese do copolímero em 66°C e 2,2 Mpa no segundo reator. A taxa de produção era de cerca de 200 a 250 g/h no primeiro reator a fim de obter um processo estável. Para a síntese de homopolímero, a concentração de hidrogênio no efluente de gás foi controlada de modo a obter a proporção de índice de fluidez (MFR) desejada. Para a síntese de copolímero, o hidrogênio foi alimentado ao reator para controlar o índice de fluidez do pó de homopolímero e pó de copolímero. A composição de copolímero de etileno-propileno (RCC2) foi controlada pelo ajuste da proporção de etileno e propileno (C2/C3) no gás de reciclagem no segundo reator com base na análise de

cromatografia em gás. Com relação a isso, RCC2 é a quantidade de etileno incorporada na fração de borracha (percentual em peso) e RC é a quantidade de borracha incorporada no copolímero de impacto (percentual em peso). RC e RCC2 foram medidas pela espectroscopia IR, que foi calibrada usando ^{13}C -RMN de acordo com procedimentos conhecidos.

[00391] Abreviações e métodos de medição:

– Al/Mg é a proporção molar de alumínio (do co-catalisador) para o magnésio (do pró-catalisador) adicionados ao reator.

– Si/Mg é a proporção molar de silício (do doador externo) para o magnésio (do pró-catalisador) no reator.

- Si/Ti é a proporção molar de silício (do doador externo) para o titânio (do pró-catalisador) no reator.

– H_2/C_3 é a proporção molar de hidrogênio para propileno no tampão de gás do reator, medida pela cromatografia a gás online.

Tabela 2. Dados da homopolimerização semicontínua usando o pró-catalisador I.

Exp. N°.	Doador	Al/Mg	Si/Mg	Si/Ti	H_2/C_3	MFR	XS
		Mol:mol	Mol:mol	Mol:mol	Mol:mol	dg/min	
CE9	DiPDMS	9,0	0,7	14,1	0,0116	4,5	1,8
3	DEATES	9,0	0,7	14,1	0,0038	4,5	2,6
4	DEATES	9,0	0,7	14,1	0,0288	60,0	n.d.

Doador = doador externo; DiPDMS = diisopropil dimetoxissilano, DEATES = dietilamino trioxissilano.

[00392] A Tabela 2 mostra que no caso de DEATES, uma proporção muito menor de H_2/C_3 no reator pode ser aplicada para obter um homopolímero com MFR maior.

Tabela 3. Produção semicontínua de polipropileno heterofásico usando o pró-catalisador I.

Exp. Nº.	Doador	Estágio homopolimerização			Estágio de copolimerização de propileno-etileno					
		H ₂ /C ₃	MFR	Atividade	H ₂	C ₂ /C ₃	Agente killing	MFR	RC C ₂	RC
		mol/mol	dg/min	kg pol/g cat	%	mol/mol	(nl/hora)	dg/min	%	%
CE10	DiPDMS	0,0116	4,5	44,2	0,45	0,85	530 (0,5)	1,45	55,0	24,5
5	DEATES	0,0288	60,0	36,4	1,70	0,42	280 (1,0)	20,0	55,0	24,5
6	DEATES	0,0038	4,5	33,1	0,50	0,45	420 (1,0)	1,45	55,0	24,5

Doador = doador externo; DiPDMS = diisopropil dimetoxissilano, DEATES = dietilamino trioxissilano.

[00393] A Tabela 3 mostra que para a produção de polipropileno heterofásico, uma proporção muito menor de H₂/C₃ pode ser usada com a utilização do doador DEATES ao invés de DiPDMS e, portanto, polipropilenos heterofásicos com maior MFR podem ser feitos usando esse doador. Além disso, a proporção de C₂/C₃ no segundo reator pode ser muito menor no segundo reator usando o doador DEATES a fim de obter um RCC₂ alto no copolímero de etileno-propileno que é feito no segundo reator. Portanto, DEATES mostra uma sensibilidade maior ao hidrogênio e maior ao etileno.

Avaliação das Propriedades

[00394] Para a avaliação das propriedades, o pó de polímero foi pré-misturado com os aditivos (quantidades no produto final: 2500 ppm de estabilizador térmico, 2500 ppm de estabilizador do processo, 900 ppm de estearato de Ca, 1000 ppm de agente antiestático e 2500 ppm de clarificador) e misturado em um mini-misturador para dar a composição polimérica. As seguintes propriedades da composição

polimérica foram medidas:

[00395] * Placas de haze: a composição de polímero foi moldada por injeção em uma temperatura de fusão de 220°C e uma temperatura do molde de 20°C.

[00396] * Barras para propriedades mecânicas (para a determinação do módulo de flexão e Izod) foram preparadas a partir da composição de polímero pela moldagem por injeção sob as seguintes condições: Temperatura do tambor = 230°C, temperatura do molde = 45°C.

Tabela 4. Propriedades da composição que compreende os copolímeros de propileno-etileno preparados usando diferentes pró-catalisadores. Para todos os exemplos, DEATES foi usado como o doador externo

Ex #	Pro-cat	Si/Ti mol/mol	MFR dg/min pó polímero	MFR dg/min	C ₂ %em peso	Xs % em peso	Izod	Mod. flexão	Haze dia 0	Haze dia 21	Inc. haze
1	I	9,0	28,6	26	4,1	6,9	4,23	1240	11	18	7
2	I	4,7	31,9	29	3,9	6,5	4,61	1261	11	21	10
3	I	4,5	30,0	29	3,6	6,4	4,45	1277	11	22	10
4	I	9,1	23,6	21	3,8	5,7	4,64	1263	11	19	7,8
5	I	9,0	27,7	19	4,0	4,7	4,67	1252	7,8	14	6
6	I	9,0	29,4	37	4,1	5,2	4,6	1220	9	18	8,9
7*	IV	4,5	45,0	43	5,0	12,5	5,79	1025	9,8	32	22
8*	IV	4,5	43,0	44	3,8	5,9	4,4	1308	12	26	13
9*	III	4,6	23,2	21	4,2	8,5	4,79	1142	9,8	19	8,8

Exemplos comparativos

[00397] O MWD foi determinado para o Exemplo nº. 5, sendo 5,1; para o Exemplo 8. sendo 4,7 e para o Exemplo nº. 9, sendo 6,2.

[00398] A proporção mol/mol de Al/Ti era de 50 para os Exemplos 1, 2, 3, 4, 7, 8 e 9; ela foi de 100 para o Exemplo nº.5 e foi de 160 para o Exemplo nº.6.

[00399] Como pode ser visto a partir da Tabela 4 acima, com o uso do pró-catalisador preparado pelo processo da reivindicação 6, uma composição pode ser obtida, cuja composição mostra um baixo conteúdo solúvel em xileno em combinação com blooming baixo, enquanto as propriedades mecânicas são mantidas. Blooming não é desejado, já que ela afetará negativamente a aparência óptica de um artigo preparado com a dita composição.

[00400] Portanto, a invenção também se refere a uma composição que compreende um copolímero de propileno-etileno que possui um conteúdo solúvel em xileno (XS) menor do que 7,5% em peso, em que o XS é medido de acordo com ASTM D 5492-10 e que possui um aumento de haze depois de 21 dias a 50°C menor do que 12, por exemplo, menor do que 11, em que o aumento de haze depois de 21 dias a 50°C é a diferença entre o valor de haze da amostra antes do aquecimento e o valor de haze depois do aquecimento da amostra a 50°C por 21 dias e em que o valor de haze é medido em um BYK Gardner de acordo com ASTM D 1003-00, em que a quantidade de etileno no copolímero de propileno-etileno está na faixa entre 1 a 8% em peso, preferivelmente na faixa entre 2 e 6, por exemplo, na faixa entre 3 a 4,5% em peso com base no copolímero de propileno-etileno. Preferivelmente, a dita composição tem uma distribuição de peso molecular na faixa entre 4 a 6,5, por exemplo na faixa entre 5 a 6 e/ou preferivelmente a dita composição tem um índice de fluidez medido de acordo com ISO 1133:2005 a 230°C com uma carga de 2,16 kg na faixa entre 5 a 100, por exemplo na faixa entre 10 a 100, por exemplo, na faixa entre 10 a 35, em que a distribuição de peso molecular (MWD) foi determinada pela cromatografia de permeação em gel Waters a 150°C cominada com um viscosímetro diferencial Viscotek 100. Os cromatogramas foram corridos a 140°C usando 1,2,4-triclorobenzeno como um solvente com uma taxa de fluxo de 1

ml/min. O detector do índice de refração foi usado para coletar o sinal para os pesos moleculares.

[00401] A estática foi observada visualmente pela inspeção da parede do reator. Os seguintes critérios são usados:

nenhuma estática observada, significado que o pó de polímero não estava visível sobre o agitador nem nas paredes do reator (depois da abertura do reator)

estática observada, significando que o pó de polímero era visível sobre o agitador e/ou sobre as paredes do reator (depois da abertura do reator)

[00402] Quando DEATES é usado para a polimerização de uma poliolefina, preferivelmente um polímero de propileno, a estática no reator está significativamente reduzida.

[00403] Tal composição pode ser adequadamente usada na moldagem por injeção, por exemplo, para a fabricação de artigos moldados.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um sistema catalisador adequado para a polimerização de uma olefina, caracterizado pelo fato de que o processo compreende as etapas de:

(A) fornecer o dito pró-catalisador obtenível através de um processo que compreende as etapas de:

(i) contatar um composto $R^4_zMgX^{4-2z}$ com um composto de silano que contenha alcóxi ou arilóxi para dar um primeiro produto de reação intermediário, sendo um $Mg(OR^1)_xX^{1-2x}$ sólido, em que: R^4 é igual a R^1 que é um grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico apresentando entre 1 e 20 átomos de carbono e independentemente selecionado entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses; em que o dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído, pode conter um ou mais heteroátomos e; X^4 e X^1 são selecionados cada um independentemente do grupo que consiste em fluoreto (F-), cloreto (Cl-), brometo (Br-) ou iodeto (I-), preferivelmente cloreto; z está na faixa de maior do que 0 e menor do que 2, sendo $0 < z < 2$;

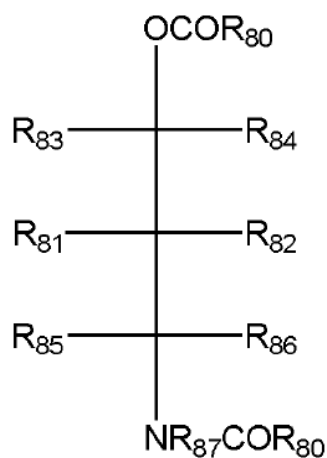
(ii) opcionalmente contatar o $Mg(OR^1)_xX^{2-x}$ sólido obtido na etapa (i) com pelo menos um composto ativador selecionado do grupo formado pelos compostos doadores de elétron e de alcóxido de metal ativadores de fórmula $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ ou $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ para obter um segundo produto intermediário; em que M^1 é um metal selecionado do grupo que consiste em Ti, Zr, Hf, Al ou Si; M^2 é um metal que é Si; v é a valência de M^1 ou M^2 ; R^2 e R^3 são cada um, um grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico apresentando entre 1 e 20 átomos de carbono e independentemente selecionado entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações desses; em que o dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído, pode conter um ou mais heteroátomos;

(iii) contatar o primeiro ou segundo produtos de reação intermediários obtidos, respectivamente, na etapa (i) ou (ii), com um composto de Ti que contém halogênio e, opcionalmente, um doador de elétron interno para obter o dito pró-catalisador;

(B) contatar o dito pró-catalisador com um cocatalisador e o pelo menos um doador de elétron externo que está de acordo com a Fórmula III $(R^{90})_2N-Si(OR^{91})_3$, em que cada um de R^{90} e R^{91} é etila, sendo dietilaminotrietoxisilano.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o processo é essencialmente livre de ftalato.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o doador de elétron interno opcional é um aminobenzoato de acordo com a fórmula XI,



Fórmula XI

em que:

R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} são selecionados independentemente do grupo que consiste em hidrogênio, C_1 - C_{10} alquila linear e ramificada; C_3 - C_{10} cicloalquila; C_6 - C_{10} arila; e C_7 - C_{10} alcarila e um grupo aralquila;

em que R^{81} e R^{82} são cada um, um átomo de hidrogênio e R^{83} , R^{84} , R^{85} e R^{86} são selecionados independentemente do grupo que consiste em C_1 - C_{10} alquila linear e ramificada; C_3 - C_{10} cicloalquila;

C₆-C₁₀ arila; e C₇-C₁₀ alcarila e um grupo aralquila, preferivelmente entre C₁-C₁₀ alquila linear e ramificada e mais preferivelmente entre um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila;

em que quando um de R⁸³ e R⁸⁴ e um de R⁸⁵ e R⁸⁶ tem pelo menos um átomo de carbono, então o outro de R⁸³ e R⁸⁴ e um de R⁸⁵ e R⁸⁶ é cada um, um átomo de hidrogênio;

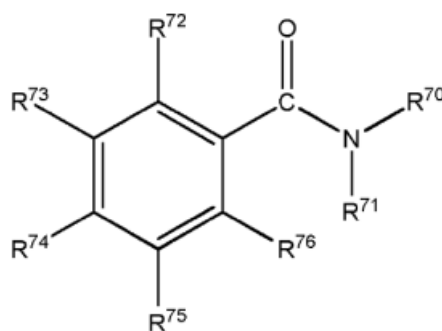
em que R⁸⁷ é selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, benzila, benzila substituída e um grupo halofenila; e

em que R⁸⁸ é selecionado do grupo que consiste em C₆-C₁₀ arila; e C₇-C₁₀ alcarila e um grupo aralquila; preferivelmente, R⁸⁸ é um grupo fenila, benzila, naftila, orto-tolila, para-tolila ou anisol substituído ou não substituído e, mais preferivelmente, R⁸⁸ é fenila,

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o doador de elétron interno opcional é selecionado do grupo que consiste em benzoato de 4[benzoil(metil)amino]pentan-2-ila; dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metilamino)heptan-3-ol; benzoato de 4-[benzoil (etil)amino]pentan-2-ila, 4-(metilamino)pentan-2-il bis (4-metóxi)benzoato), benzoato de 3-[benzoil(ciclohexil)amino]-1-fenilbutila, 3[benzoil(propan-2-il)amino]-1-fenilbutila, 4-[benzoil(metil)amino]-1,1,1-trifluopentan-2-ila, dibenzoato de 3-(metilamino)-1,3-difenilpropan-1-ol, dibenzoato de 3-(metil)amino-propan-1-ol; dibenzoato de 3-(metil)amino-2,2-dimetilpropan-1-ol e 4-(metilamino)pentan-2-il-bis-(4-metóxi)benzoato).

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o opcionalmente um ou mais doadores de elétron internos são ativados por um ativador, preferivelmente em que o ativador é uma benzamida de acordo a

fórmula X,



Fórmula X

em que

R⁷⁰ e R⁷¹ são, cada um, independentemente selecionados entre hidrogênio ou uma alquila, preferivelmente uma alquila que possui entre 1 e 6 átomos de carbono; R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵ e R⁷⁶ são selecionados independentemente de hidrogênio, um heteroátomo tal como um haleto ou um grupo hidrocarbila apresentando entre 1 e 20 átomos de carbono e selecionado entre os grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxicarbonila ou alquilarila e uma ou mais combinações dos mesmos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o ativador é N,N-dimetilbenzamida.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a benzamida de acordo com a fórmula X está presente no pró-catalisador em uma quantidade entre 0,1 a 4% em peso, como determinado usando HPLC, por exemplo, entre 0,1 a 3,5% em peso, por exemplo entre 0,1 a 3% em peso, por exemplo entre 0,1 a 2,5% em peso, por exemplo entre 0,1 a 2,0% em peso, por exemplo entre 0,1 a 1,5% em peso.

8. Sistema catalisador, caracterizado pelo fato de que é obtido ou obtenível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Processo para preparar um poliolefina, caracterizado pelo fato de contatar pelo menos uma olefina com o sistema catalisador como definido na reivindicação 8, em que a olefina é preferivelmente propileno ou uma mistura de propileno e etileno.

10. Poliolefina, caracterizada pelo fato de que é obtida ou obtenível pelo processo para a preparação de uma poliolefina como definido na reivindicação 9, preferivelmente um polipropileno de um copolímero de propileno-etileno.