



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

(21) PI 0722163-0 A2



(22) Data de Depósito: 25/10/2007
(43) Data da Publicação: 18/03/2014
(RPI 2254)

(51) Int.Cl.:
C08F 10/06
C08F 4/6592

(54) Título: SÍNTESE RACEMOSELETIVA DE COMPOSTOS DE ANSA-METALOCENO, COMPOSTOS DE ANSA-METALOCENO, CATALISADORES COMPREENDENDO OS MESMOS, PROCESSO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO DE OLEFINA PELO USO DOS CATALISADORES, E HOMO- E COPOLÍMEROS DE OLEFINA

(57) Resumo:

(73) Titular(es): Lummus Novolen Technology Gmbh

(72) Inventor(es): Andreas Winter, Anita Dimeska, Joerg Schulte, Matthew G. Thorn, Thorsten Sell

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT US2007022613 de 25/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2009/054831 de 30/04/2009

SÍNTESE RACEMO-SELETIVA DE COMPOSTOS DE ANSA-METALOCENO,
COMPOSTOS DE ANSA-METALOCENO, CATALISADORES QUE OS
COMPREENDEM, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLÍMERO DE
OLEFINA COM O USO DOS CATALISADORES E HOMO- E COPOLÍMEROS
5 DE OLEFINA

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

1. Campo da invenção

A presente invenção está relacionada a uma nova
síntese racemo-seletiva de compostos de ansa-metaloceno,
10 novos compostos de ansa-metaloceno úteis como componentes
em catalisadores de polimerização, um processo para a
polimerização de olefinas, particularmente propileno, e
homopolímeros de olefina, copolímeros aleatórios e de
impacto preparados pela utilização dos catalisadores de
15 metaloceno.

2. Fundamentos da técnica

Ansa-metalocenos quirais de metais de transição dos
grupos três a seis da Tabela Periódica dos Elementos estão
sendo usados cada vez mais como componentes para a
20 polimerização estereoespecífica de olefinas. Por exemplo,
cloridratos de bis(indenil) zircônio substituídos em ponte
estão entre as classes mais importantes de componentes
catalisadores para a fabricação de polipropileno isotático
[Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mahlhaupt, R.; Rieger,
25 B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34,
1.143; Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.
Chem. Rev. 2000, 100, 1.253; Pasquini, N. (Editor),
"Polypropileno Handbook", 2ª Edição. 2005, Carl-Hanser
Verlag Munchen]. Complexos de ansa-metaloceno adequadamente
30 substituídos para a geração de polipropileno isotático são

geralmente obtidos como misturas da forma racêmica e da forma meso indesejada dos processos da técnica estabelecida.

A síntese clássica de ansa-metalocenos para a técnica estabelecida geralmente envolve a desprotonação de um ligante de bis-indenil por uma base forte, seguida pela reação com tetracloreto de zircônio ou seus adutos solventes. Essa via clássica possui duas desvantagens substanciais. Ao invés do racemato desejado, quantidades quase equivalentes do diastereômero meso simétrico especular são formadas na maioria dos casos. O isômero meso tem que ser removido da mistura, seja por meio da destruição da forma meso, ou remoção por etapas de cristalização. O procedimento de separação geralmente causa a redução do rendimento da quantidade do complexo racêmico puro possível. A outra desvantagem é a baixa solubilidade de complexos de metaloceno, o que leva ao uso de grandes quantidades de solventes para a separação final das formas racêmicas e meso.

Várias das chamadas sínteses "racemo-seletivas" foram descritas na literatura [veja LoCoco, M. D.; Zhang, X.; Jordan, R. F., *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126 (46); 15.231-15.244 e literatura citada], que compreendem o uso de fontes de zircônio alternativas, que devem ser sintetizadas antes da fabricação do metaloceno. WO 2004/037840, WO 99/15538 e DE 10030638 descrevem processos multiestágios para a preparação de complexos racêmicos de metaloceno por meio de metalocenos bifenóxido- ou bisfenóxido-substituídos como intermediários. Essas abordagens levam aos metalocenos substituídos no zircônio com porções óxido ou amida. Esses

intermediários têm que ser convertidos nos cloridratos correspondentes a fim de usá-los como componentes catalisadores, adicionando, dessa forma, etapas extras à síntese.

5 U.S. 5.304.614 descreve metalocenos trialquil-substituídos 2,4,7-substituídos, que foram obtidos como misturas entre as formas racêmicas e as formas meso.

É um objetivo desta invenção fornecer novas estruturas de ansa-metaloceno para a preparação seletiva dos complexos racêmicos, que são praticamente livres do isômero meso. Sem
10 se fixar a uma teoria em particular, os inventores postulam que, a fim de se obter uma racemo-seletividade intrínseca, o impedimento da formação da forma meso possa ser obtido por impedimento estérico da formação da forma meso. A
15 adesão de dois grandes substituintes aromáticos à porção indenil na posição 4 e na posição 7 deve impedir a formação da forma meso dos complexos. A Figura 1 ilustra esse conceito.

Outro objetivo da presente invenção é solucionar a
20 desvantagem de compostos de metaloceno da técnica estabelecida para fornecer metalocenos que gerem ponto de fusão elevado, homopolímeros de massa molar elevada e copolímeros de massa molar elevada em produtividades elevadas quando usados como componentes de catalisadores
25 suportados sob condições de polimerização industrialmente relevantes em temperaturas a partir de 50°C a 100°C.

Outro objetivo da presente invenção é fornecer um processo para a polimerização de olefinas, particularmente propileno, etileno e, opcionalmente, uma ou mais 1-olefinas
30 superiores.

Além disso, é um objetivo da presente invenção fornecer polímeros de olefina, particularmente homopolímeros de propileno, copolímeros aleatórios de propileno com etileno e/ou 1-olefinas superiores, 5 copolímeros de impacto compostos por propileno, etileno e/ou, opcionalmente, 1-olefinas superiores, e copolímeros aleatórios de impacto compostos por propileno, etileno e/ou, opcionalmente, 1-olefinas superiores.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

10 É aqui fornecido um composto de metalloceno que possui a fórmula 1 abaixo, em que as posições 4 e 7 (que correspondem aos substituintes R⁵ e R⁸, respectivamente) na porção indenil possuem grandes substituintes aromáticos. O composto de metalloceno é preparado de acordo com um método 15 que produz isômero racêmico substancialmente puro. Vantajosamente, catalisadores de polimerização que compreendem o metalloceno da invenção fornecem resultados de polimerização de olefina superiores.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

20 São descritas abaixo várias modalidades com referência aos desenhos, nos quais:

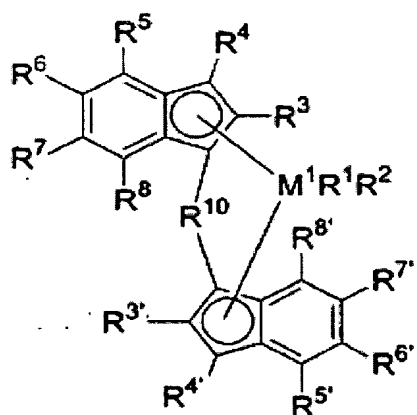
A Fig. 1 é uma ilustração diagramática dos efeitos estéricos da adesão de dois grandes substituintes aromáticos nas posições 4 e 7 da porção indenil (que correspondem aos substituintes R⁵ e R⁸, respectivamente, na 25 fórmula 1); e

A Fig. 2 é uma ilustração diagramática de etapas individuais do processo da invenção para a produção de compostos de metal de transição de fórmula 1.

30 DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Surpreendentemente, constatou-se que ligantes de bis-indenil em ponte com um padrão de substituição especial levam seletivamente a ansa-metalocenos racêmicos. Particularmente, como mostrado na Fig. 1, quando as posições 4 e 7 na porção indenil (que correspondem aos substituintes R⁵ e R⁸, respectivamente) possuem grandes constituintes aromáticos, os efeitos do impedimento estérico evitam a formação do isômero meso do metaloceno. Ao invés disso, o produto do método da presente invenção é um isômero racêmico substancialmente puro, como sintetizado sem a necessidade de nenhum processo de separação adicional. O termo "substancialmente puro" significa isômero pelo menos 90% racêmico, preferivelmente isômero pelo menos 95% racêmico e, mais preferivelmente, isômero pelo menos 99% racêmico.

A primeira modalidade da invenção está relacionada a um componente de metaloceno em ponte especificamente substituído, da Fórmula geral 1 abaixo:



Fórmula 1

em que:

M¹ é um metal dos Grupos 4 - 6 da Tabela Periódica dos Elementos,

R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo OH, um átomo de halogênio ou um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono e R^1 e R^2 podem formar um ou mais sistemas em anel.

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, Si, B, Al, O, S, N ou P, por exemplo, um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um átomo de halogênio ou um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

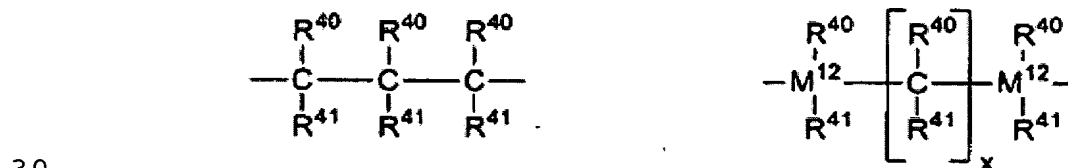
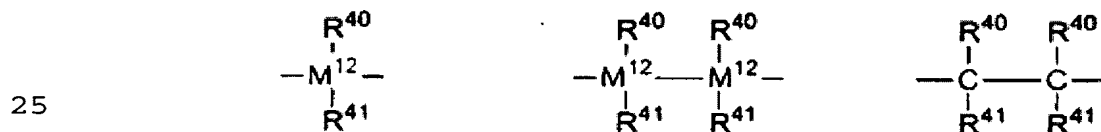
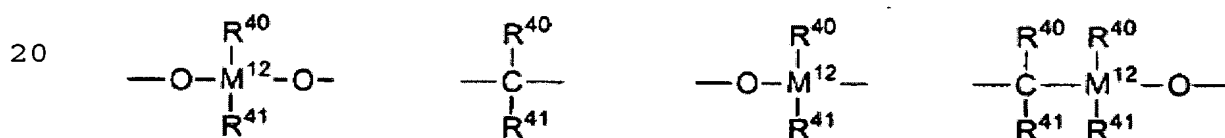
R^4 e $R^{4'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, Si, B, Al, O, S, N ou P, por exemplo, um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um átomo de halogênio ou um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

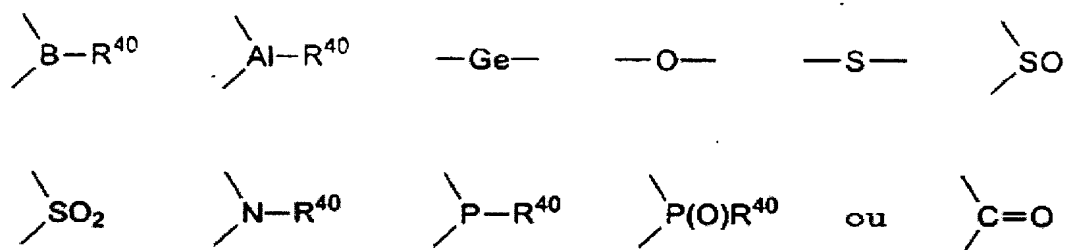
R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquenilaril de 8 a cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo sililaril substituído ou não substituído, ou um grupo (alquil)(silil)aril. Os grupos podem conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, Si, B, Al, O, S, N ou P, e/ou podem conter átomos de halogênio como, por exemplo, F, Cl ou Br,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto

linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, Si, B, Al, O, S, N ou P, por exemplo, um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um átomo de halogênio ou um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

R^{10} é um grupo em ponte, em que R^{10} é selecionado de:





5

em que:

R^{40} e R^{41} , mesmo quando abrigam o mesmo índice, podem ser idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ como, por exemplo, um grupo

10 alquil que possui de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo fluoralquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo

15 alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilsilil, alquil(aril)silil ou arilsilil substituído ou não substituído ou um grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40

20 átomos de carbono. R^{40} e R^{41} , juntos com os átomos que os conectam, podem formar um ou mais sistemas cíclicos, ou R^{40} e/ou R^{41} podem conter heteroátomos adicionais (ou seja, átomos não carbono) como, por exemplo, Si, B, Al, O, S, N ou P ou átomos de halogênio como, por exemplo, Cl ou Br,

25

x é um número inteiro de 1 a 18,

M^{12} é silício, germânio ou estanho, e

R^{10} também pode ligar duas unidades da fórmula 1 entre elas.

São preferidos compostos da fórmula 1 nos quais:

30

M^1 é um metal do Grupo 4 da Tabela Periódica dos

Elementos,

R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono ou um átomo de halogênio, ou R^1 e R^2 , juntos, podem formar um ou mais sistemas em anel,

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, Si, B, Al, O, S, N ou P, por exemplo, um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquilalquênil de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 20 átomos de carbono ou um grupo alquilarilalquênil de 9 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 15 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 10 átomos de carbono, um grupo alquênil de 2 a cerca de 6 átomos de carbono, um átomo de halogênio ou um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 10 átomos de carbono.

R^4 e $R^{4'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, Si, B, Al, O, S, N ou P, por exemplo, um grupo alquil de 1 a cerca

de 20 átomos de carbono,

R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono. Os grupos podem conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, Si, B, Al, O, S, N ou P, e/ou podem conter átomos de halogênio como, por exemplo, F, Cl ou Br,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, B, Al, O, S, N ou P, por exemplo, um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ ou $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, em particular um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a cerca de 14 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 14 átomos de carbono.

São particularmente preferidos compostos da fórmula 1, em que:

M^1 é zircônio,

R^1 e R^2 são idênticos e são metil, cloro ou fenolato,

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos e são um grupo alquil linear cíclico ou ramificado como, por exemplo, metil, etil, n-propil, i-propil, ciclopropil, n-butil, t-butil, t-butilmetil, i-butil, s-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-decil, ciclopropil-metil, ciclopentil,

ciclopentil-metil, ciclohexil, ciclohexil-metil, (1-adamantil)metil, (2-adamantil)metil, ou um grupo arilalquil de 7 a 15 átomos de carbono como, por exemplo, benzil, fenetil ou fenil-propil,

5 R^4 e $R^{4'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio,

R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono como, por exemplo, fenil, 1-naftil, 2-naftil, um grupo alquilaril de
10 7 a cerca de 40 átomos de carbono que pode conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, B, Al, O, S, N ou P, e/ou podem conter átomos de halogênio como, por exemplo, F, Cl ou Br como, por exemplo, 4-metil-fenil, 4-etil-fenil, 4-i-propil-fenil, 4-t-butil-fenil, 3,5-dimetilfenil, 3,5-di-
15 t-butil- 4-metóxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorfenil,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio.

A unidade em ponte R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$ ou $R^{40}R^{41}Ge=$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são metil, etil,
20 propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, ciclopentil, ciclopentadienil, ciclohexil, fenil, naftil, benzil ou 3,3,3-trifluorpropil.

São muito particularmente preferidos compostos da fórmula 1, em que:

25 M^1 é zircônio,

R^1 e R^2 são idênticos e são metil ou cloro,

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos e são um grupo alquil linear cíclico ou ramificado como, por exemplo, metil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-decil, ciclohexil-metil, t-butil-metil,
30 (2-adamantil)metil, (1-adamantil)metil, ou um grupo

arilalquil de 7 a 15 átomos de carbono como, por exemplo, benzil, fenetil ou fenil-propil,

R^4 e $R^{4'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio,

5 R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono como, por exemplo, fenil, 1-naftil, 2-naftil, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono que pode conter um ou mais heteroátomos como, por exemplo, B, Al, O, S, N ou P,
10 e/ou podem conter átomos de halogênio como, por exemplo, F, Cl ou Br como, por exemplo, 4-metil-fenil, 4-etil-fenil, 4-i-propil-fenil, 4-t-butil-fenil, 3,5-dimetilfenil, 3,5-di-t-butil- 4-metóxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorfenil,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos e são, cada um, um
15 átomo de hidrogênio.

A unidade em ponte R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$ ou $R^{40}R^{41}Ge=$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, ciclopentil, ciclopentadienil,
20 ciclohexil, fenil, naftil, benzil ou 3,3,3- trifluorpropil.

Exemplos não limitantes para os compostos de metaloceno de acordo com Fórmula 1 são:

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-difenil-indenil)zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-difenil-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-difenil-indenil)zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-difenil-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butyl-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butyl-4,7-difenil-indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butyl-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentyl-4,7-difenil-indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexyl-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptyl-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-difenil-indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butyl-metil-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2,4,7-trifenil-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-difenil-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-difenil-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-difenil-indenil)zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-difenil-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil)-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil)-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil)-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil)-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(9-antraceni)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(9-antracênil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(9-antracênil)-indenil)zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(9-antracênil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil)-4,7-bis-(9-antracênil)-indenil)zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(9-antracênil)-indenil)zircônio;

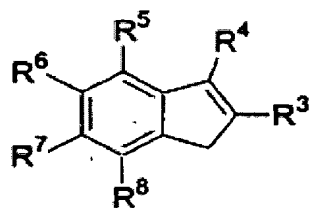
Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(9-antracênil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(9-antracênil)-indenil)zircônio; e,

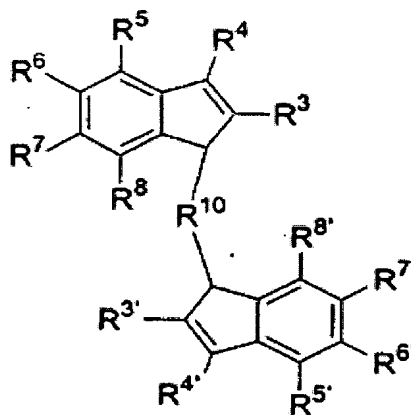
15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(9-antracênil)-indenil)zircônio.

Outra modalidade desta invenção consiste nos indenos da fórmula 1a e nos ligantes de bis-indenil da fórmula 1b, bem como seus isômeros de ligação dupla:

20



25



Fórmula 1a

Fórmula 1b

em que R^3 , $R^{3'}$, R^4 , $R^{4'}$, R^5 , $R^{5'}$, R^6 , $R^{6'}$, R^7 , $R^{7'}$, R^8 ,

30 $R^{8'}$ e R^{10} têm o significado mencionado acima, desde que cada

R^3 e $R^{3'}$ contenha pelo menos um átomo de carbono.

A presente invenção também inclui um processo para a produção racemo-seletiva dos compostos de metal de transição de fórmula 1 da invenção que compreende as seguintes etapas:

a) Desprotonação do composto de fórmula 1a com uma base, preferivelmente n-butil lítio.

b) Se R^{10} significar $M^{12}R^{40}R^{41}$, em que M^{12} , R^{40} e R^{41} possuem os significados especificados acima, então a produção adicional procede pela reação dos compostos desprotonados da etapa (a) com $R^{40}R^{41}M^{12}X_2$ para formar o composto da fórmula 1b, em que

R^{40} , R^{41} e M^{12} possuem os significados especificados acima, e X pode ser o mesmo ou diferente e significa um átomo de halogênio, preferivelmente cloro, bromo ou iodo, ou outro grupo abandonador, preferivelmente triflato, tosilato ou mesilato.

c) Desprotonação dupla do composto da fórmula 1b com uma base, preferivelmente n-butil lítio.

d) Reação do produto da etapa (c) M^1Cl_4 , em que M^1 representa zircônio, titânio ou háfnio, para formar o composto de fórmula 1.

Na etapa (a), o composto de fórmula 1a, por exemplo, 2-metil-4,7-bis-(4-t-butilfenil)indeno em um solvente inerte, que consiste em um ou mais hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos e/ou um ou mais solventes apróticos polares, é desprotonado com uma base forte, por exemplo, n-butil lítio. A desprotonação é realizada em temperaturas de $-70^\circ C$ a $80^\circ C$ e, preferivelmente, $0^\circ C$ a $80^\circ C$. O sal metálico resultante é então reagido

diretamente, sem isolamento adicional, na etapa (b) com um composto de silício ou composto de germânio que contém dois grupos abandonadores.

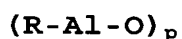
A produção preferencial do composto da fórmula 1b pode ser obtida por ajuste das proporções quantitativas. Na etapa (c) seguinte, os bis(indenil)silanos da fórmula 1b são duplamente desprotonados com uma base forte, por exemplo, *n*-butil lítio, em um solvente inerte, que consiste em um ou mais hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos e/ou um ou mais solventes apróticos polares, e o sal de bislítio formado dessa forma é reagido, sem isolamento, diretamente com uma fonte de Ti, Zr ou Hf para obter o composto de fórmula 1. A desprotonação é realizada em temperaturas de 70°C a 80°C e, preferivelmente, 0°C a 80°C. Em função da natureza do sistema ligante da fórmula 1b, os metallocenos são isolados diretamente da mistura de reação como compostos racêmicos puros.

Na Fig. 2, as etapas individuais do processo da invenção para a produção de compostos de metal de transição de fórmula 1 são mostradas mais uma vez para o exemplo de uma modalidade preferida.

Além disso, a presente invenção está relacionada a um sistema catalisador que compreende pelo menos um composto de fórmula 1 e pelo menos um co-catalisador.

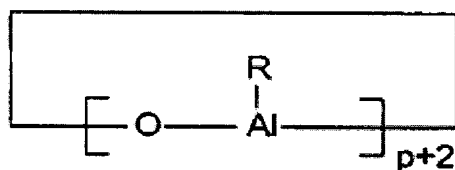
Um componente co-catalisador adequado que pode estar presente de acordo com a presente invenção no sistema catalisador compreende pelo menos um composto do tipo de um aluminoxano, um ácido de Lewis ou um composto iônico que reage com um metalloceno para converter o último em um composto catiônico.

Aluminoxanos são compostos oligoméricos ou poliméricos de óxi de alumínio, que podem existir na forma de estruturas lineares, cíclicas, encarceradas ou poliméricas. Embora a(s) estrutura(s) exata(s) de aluminoxanos ainda seja desconhecida, é bem aceito que alquilaluminoxanos possuem a fórmula geral 6.



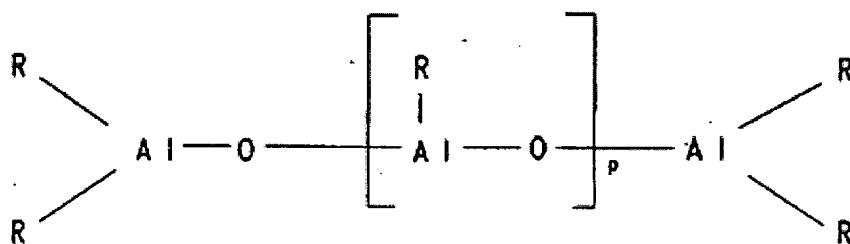
Fórmula 6

Exemplos para estruturas cíclicas, lineares ou encarceradas de aluminoxanos são revelados nas fórmulas 7, 8 e 9:



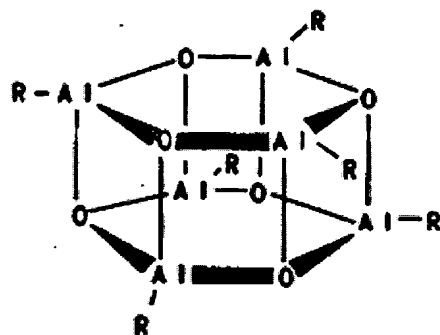
15

Fórmula 7



20

Fórmula 8



25

Fórmula 9

30

Os radicais R nas fórmulas (6), (7), (8) e (9) podem ser idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo C_1-C_{20} como, por exemplo, um grupo alquil de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 18 átomos de carbono, benzil ou hidrogênio e p é um número inteiro de 2 a 50, preferivelmente de 10 a 35.

De preferência, os radicais R são idênticos e são metil, isobutil, n-butil, fenil ou benzil, particularmente preferivelmente metil.

10 Se os radicais R são diferentes, eles são preferivelmente metil e hidrogênio, metil e isobutil ou metil e n-butil, com hidrogênio, isobutil ou n-butil preferivelmente estando presentes em uma proporção de 0,01 a 40% (número de radicais R).

15 O aluminoxano pode ser preparado de várias formas por métodos conhecidos. Um dos métodos compreende a reação de um composto de alumínio-hidrocarboneto e/ou um composto híbrido de alumínio-hidrocarboneto com água, que pode ser gasosa, sólida, líquida ligada como água de cristalização, 20 em um solvente inerte como, por exemplo, tolueno. Para preparar um aluminoxano que possui diferentes grupos alquil R, dois trialquil-alumínios diferentes ($AlR_3 + AlR'_3$) que correspondem à composição e reatividade desejadas são reagidos com água; veja S. Pasynekiewicz, "Polyhedron 9" 25 (1990) 429 e EP-A-0 302 424.

Independentemente do método de preparação, todas as soluções de aluminoxano possuem em comum um teor variável de composto de alumínio de partida não reagido que está presente em forma livre ou como um aduto.

30 Além disso, em vez dos compostos de aluminoxano das

fórmulas 6, 7, 8 ou 9, também é possível usar aluminoxanos modificados nos quais os radicais hidrocarboneto ou átomos de hidrogênio foram parcialmente substituídos por radicais alcóxi, arilóxi, silóxi ou amida.

5 As quantidades de aluminoxano e metalloceno usadas na preparação do sistema catalisador suportado podem variar em uma ampla faixa. No entanto, verificou-se que é vantajoso usar o composto de metalloceno de fórmula 1 e os compostos de aluminoxano em quantidades tais que a proporção atômica
10 de alumínio dos compostos de aluminoxano para o metal de transição do composto de metalloceno esteja na faixa de 10:1 a 1.000:1, preferivelmente de 20:1 a 500:1 e, em particular, na faixa de 30:1 a 400:1. No caso de metilaluminoxano, é dada preferência à utilização de
15 soluções de tolueno com ≥ 30 % em peso de potência, mas o uso de soluções de 10 % em peso de potência também é possível.

Como ácido de Lewis, é dada preferência à utilização de compostos da fórmula 10:



Fórmula 10

em que:

M^2 é um elemento do Grupo 13 da Tabela Periódica dos Elementos, em particular B, Al ou Ga, preferivelmente B ou
25 Al, e

X^1 , X^2 e X^3 são iguais ou diferentes, e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, alquilaril, arilalquil, haloalquil ou haloaril,
30 cada um tendo de 1 a 10 átomos de carbono no radical alquil

e de 6-20 átomos de carbono no radical aril ou flúor, cloro, bromo ou iodo. Exemplos preferidos para X^1 , X^2 e X^3 são metil, propil, isopropil, isobutil ou trifluormetil, grupos insaturados como, por exemplo, aril ou haloaril
 5 como, por exemplo, grupos fenil, tolil, benzil, p-fluorfenil, 3,5-difluorfenil, pentaclorofenil, pentafluorfenil, 3,4,5-trifluorfenil e 3,5-di(trifluormetil)fenil.

Ácidos de Lewis preferidos são trimetil-alumínio, trietil-alumínio, triisobutil-alumínio, tributil-alumínio,
 10 trifluorborano, trifenilborano, tris(4-fluorfenil)borano, tris(3,5-difluorfenil)borano, tris(4-fluormetilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorfenil)borano, tris(penta-fluorfenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorfenil)borano e/ou
 15 tris(3,4,5-trifluorfenil)borano.

É dada particular preferência ao tris(pentafluorfenil)borano.

Como co-catalisadores iônicos, é dada preferência à
 20 utilização de compostos que contêm um ânion não coordenador como, por exemplo, tetrakis(pentafluorfenil)borato, tetrafenilborato, $SbFe^-$, $CF_3SO_3^-$ ou ClO_4^- . Contra-íons adequados são cátion de ácido de Lewis ou ácido de Broensted.

Como ácidos de Broensted, é dada preferência
 25 particular aos derivados protonados de amina ou anilina como, por exemplo, metilamônio, anilínio, dimetilamônio, dietilamônio, N-metil-anilínio, difenilamônio, N,N-dimetilanilínio, trimetilamônio, trietilamônio, tri-n-butilamônio, metildifenilamônio, piridínio, p-bromo-N,N-
 30

dimetilanilínio ou p-nitro-N,N-dimetilanilínio.

Cátions de ácido de Lewis adequados são cátions da fórmula 11:



5

Fórmula 11

em que Y é um elemento dos Grupos 1 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos,

Q₁ a Q_z são grupos individualmente negativamente carregados como, por exemplo, C₁-C₂₈-alquil, C₆-C₁₅-aril, alquilaril, arilalquil, haloalquil, haloaril, cada um tendo de 6 a 20 átomos de carbono no radical aril e de 1 a 28 átomos de carbono no radical alquil, grupos cicloalquil de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, que podem, por sua vez, abrigar grupos alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono como substituintes, halogênio, grupos alcóxi de 1 a 28 átomos de carbono, grupos arilóxi de 6 a 15 átomos de carbono, grupos silil ou mercaptil.

10

15

20

a é um número inteiro de 1-6,

z é um número inteiro de 0 a 5 e

d corresponde à diferença a-z, mas d é maior ou igual a 1.

25

Cátions particularmente adequados são cátions de carbônio como, por exemplo, trifenilcarbênio, cátions de oxônio, cátions de sulfônio como, por exemplo, tetrahidrotiofeno, cátions de fosfônio como, por exemplo, trietilfosfônio, trifenilfosfônio e difenilfosfônio e também complexos de metais de transição catiônicos como, por exemplo, o cátion de prata e o cátion de 1,1'-dimetilferroceno.

30

Compostos iônicos preferidos que podem ser usados de acordo com a presente invenção incluem:

trietilamôniotetra(fenil)borato,
tributilamôniotetra(fenil)borato,
5 trimetilamôniotetra(tolil)borato,
tributilamôniotetra(tolil)borato,
tributilamôniotetra(pentafluorfenil)borato,
tributilamôniotetra(pentafluorfenil)aluminato,
tripropilamôniotetra(dimetilfenil)borato,
10 tributilamôniotetra(trifluormetilfenil)borato,
tributilamôniotetra(4-fluorfenil)borato,
N,N-dimetilciclohexilamônio-tetrakis(pentafluorfenil)
borato,
N,N-dimetilbenzilamônio-tetrakis(pentafluorfenil)
15 borato,
N,N-dimetilanilíniotetra(fenil)borato,
N,N-dietilanilíniotetra(fenil)borato,
N,N-dimetilanilínio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
N,N-dimetilanilínio-tetrakis(pentafluorfenil)
20 aluminato,
di(propil)amônio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
di(ciclohexil)amônio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
trifenilfosfônio-tetrakis(fenil)borato,
trietilfosfônio-tetrakis(fenil)borato,
25 difenilfosfônio-tetrakis(fenil)borato,
tri(metilfenil)fosfônio-tetrakis(fenil)borato,
tri(dimetilfenil)fosfônio-tetrakis(fenil)borato,
trifenilcarbênio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
trifenilcarbênio-tetrakis(pentafluorfenil)aluminato,
30 trifenilcarbênio-tetrakis(fenil)aluminato,

ferroceno-tetrakis (pentafluorfenil) borato e/ou
ferroceno-tetrakis (pentafluorfenil) aluminato.

É dada preferência ao trifenilcarbênio-tetrakis
(pentafluorfenil) borato, N,N-dimetilciclohexilamônio-
5 tetrakis (pentafluorfenil) borato ou N,N-dimetilbenzilamônio-
tetrakis (pentafluorfenil) borato.

Também é possível utilizar misturas de todos os
compostos formadores de cátions mencionados acima e abaixo.
Misturas preferidas compreendem aluminoxanos e um composto
10 iônico e/ou um ácido de Lewis.

Da mesma forma, outros componentes co-catalisadores
úteis são compostos de borano ou carborano como, por
exemplo:

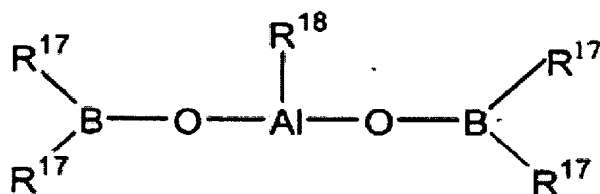
7,8-dicarbaundecaborano (13),
15 undecahidrido-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborano,
dodecahidrido-1-fenil-1,3-dicarbonaborano,
tri (butil) amônioundecahidrido-8-etil-7,9-
dicarbaundecaborato,
4-carbonaborano (14),
20 bis (tri (butil) amônio) nonaborato,
bis (tri (butil) amônio) undecaborato,
bis (tri (butil) amônio) dodecaborato,
bis (tri (butil) amônio) decaclorodecaborato,
tri (butil) amônio-1-carbadecaborato,
25 tri (butil) amônio-1-carbadodecaborato,
tri (butil) amônio-1-trimetilsilil-1-carbadecaborato,
tri (butil) amônio-bis (nonahidrido-1,3-
dicarbonaborato) cobaltato (III),
tri (butil) amônio-bis (undecahidrido-7,8-
30 dicarbaundecaborato) ferrato (III).

A quantidade de ácidos de Lewis ou compostos iônicos que possuem cátions de ácido de Lewis ou ácido de Broensted é preferivelmente de 0,1 a 20 equivalentes, preferivelmente de 1 a 10 equivalentes, com base no composto de metalloceno da fórmula 1.

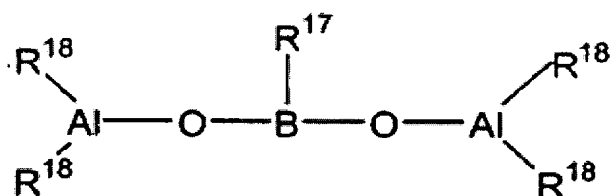
Combinções de pelo menos uma base de Lewis com compostos bimetálicos do tipo $R_i^{17}M^3(-O-M^3R_j^{18})_v$ ou $R_i^{18}M^3(-O-M^3R_j^{17})_v$ (fórmula 12), como descrito no Pedido de Patente WO 99/40.129, são, do mesmo modo, importantes como sistemas co-catalisadores.

A esse respeito, R^{17} e R^{18} são iguais ou diferentes e representam um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo C_1-C_{40} contendo carbono, especialmente um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, haloalquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, haloaril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, arilóxi de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, haloarilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono ou haloalquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono. R^{17} também pode ser um grupo $-OSiR^{51}_3$, em que os grupos R^{51} são iguais ou diferentes e possuem o mesmo significado que R^{17} , M^3 é igual ou diferente e representa um elemento do grupo principal III da Tabela Periódica dos Elementos, cada i , j e v representa um número inteiro 0, 1, ou 2, e $i + j + v$ não é igual a 0.

Sistemas co-catalisadores preferidos são os compostos de fórmulas (A) e (B):



(A)

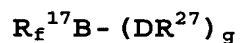


(B)

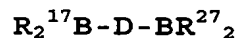
em que R^{17} e R^{18} possuem o mesmo significado que o
15 especificado acima.

Além disso, compostos que são geralmente considerados
como preferidos são aqueles formados pela reação de pelo
menos um composto de fórmulas (C) e/ou (D) e/ou (E) com
pelo menos um composto de fórmula (F).

20

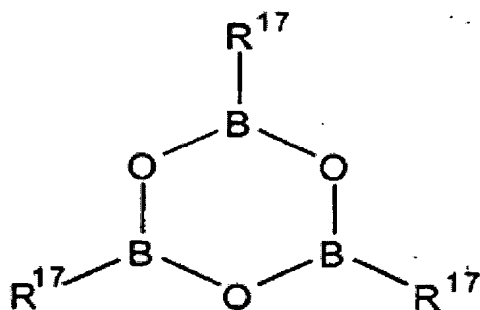


(C)



(D)

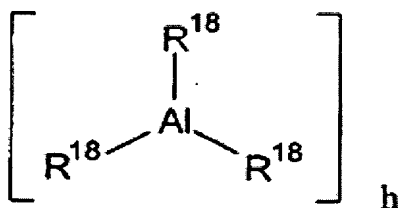
25



30

(E)

5



(F)

em que:

R^{27} pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo C_1-C_{40} contendo carbono sem boro como, por exemplo, alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, e alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, e em que R^{17} , R^{18} possuem o mesmo significado que o especificado acima,

D é um elemento do Grupo principal VI da Tabela Periódica dos Elementos ou um grupo NR^{61} , em que R^{61} é um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto C_1-C_{20} como, por exemplo, alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono ou aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono,

f é um número inteiro de 0 a 3,

g é um número inteiro de 0 a 3, em que $f + g$ corresponde à valência de boro, e h é um número inteiro de 1 a 10.

Os compostos bimetálicos de fórmula 12 são possivelmente combinados com um composto organometálico de fórmula 13, ou seja, $[M^4R^{19}_q]_k$, em que M^4 é um elemento do Grupo principal I, II ou III da Tabela Periódica dos Elementos, R^{19} é igual ou diferente e representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo C_1-C_{40}

30

contendo carbono, um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo aril de cerca de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono e alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, q é um número inteiro de 1 a 3, e k é um número inteiro de 1 a 4.

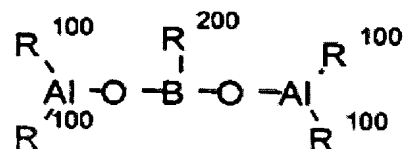
Os compostos organometálicos de fórmula 13 são preferivelmente ácidos de Lewis neutros, em que M^4 representa lítio, magnésio e/ou alumínio, especialmente alumínio. Exemplos de compostos organometálicos de fórmula 13 preferidos são trimetil-alumínio, trietil-alumínio, triisopropil-alumínio, trihexil-alumínio, trioctil-alumínio, tri-n-butil-alumínio, tri-n-propil-alumínio, triisopreno alumínio, monocloreto de dimetil-alumínio, monocloreto de alumínio, monocloreto de diisobutil alumínio, sesquicloreto de metil-alumínio, sesquicloreto de etil-alumínio, hidreto de dimetil-alumínio, hidreto de alumínio, hidreto de diisopropil-alumínio, dimetil-alumínio(trimetilsilóxido), dimetil-alumínio(trietilsilóxido), fenilalan, pentafluorfenilalan e o-tolilalan.

O sistema catalisador da invenção contém um composto de organoboro-alumínio, que contém unidades de fórmula 12, como o composto químico co-cataliticamente ativo. Compostos de fórmula 12 nos quais M^3 representa boro ou alumínio são preferidos. Os compostos que contém unidades de fórmula 12 podem estar presentes como monômeros ou como oligômeros lineares, cíclicos ou do tipo encarcerados. Dois ou mais compostos químicos que contém unidades de fórmula 12 também podem formar dímeros, trímeros ou combinações maiores entre

eles mesmos por interações ácido-base de Lewis.

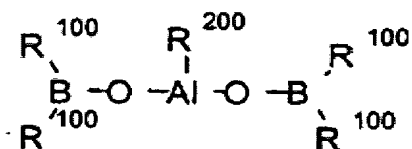
Compostos bimetálicos co-cataliticamente ativos preferidos correspondem às fórmulas 14 e 15,

5



(fórmula 14)

10



(fórmula 15)

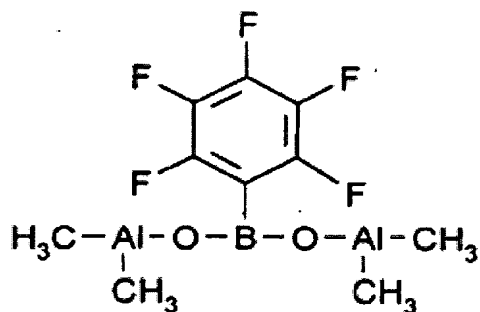
15

em que R^{100} e R^{200} são iguais ou diferentes e possuem o mesmo significado que os substituintes R^{17} ou R^{18} na fórmula

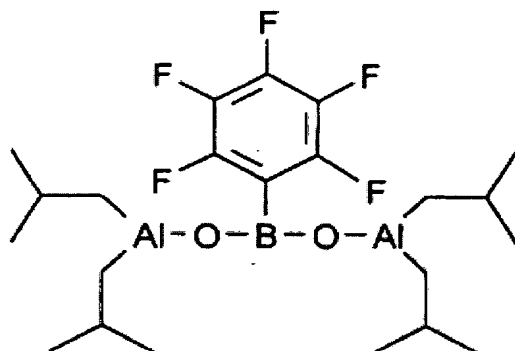
12.

Exemplos dos compostos co-cataliticamente ativos de fórmulas 14 e 15 são:

20

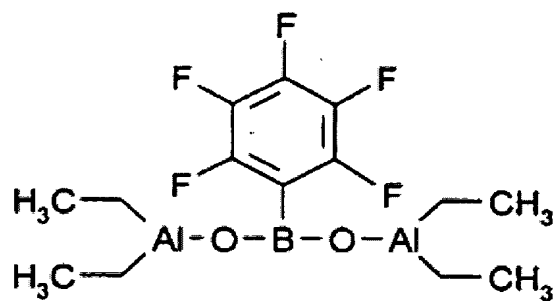


25

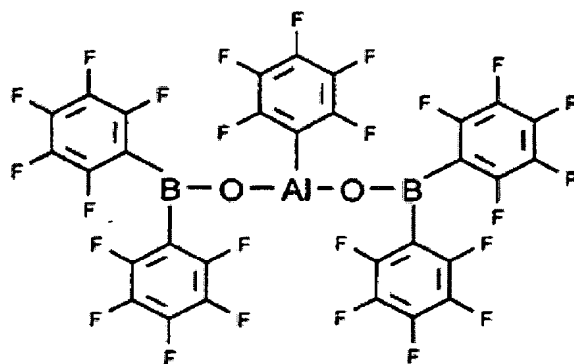


30

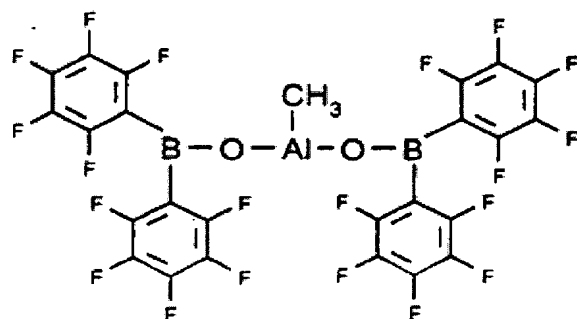
5



10

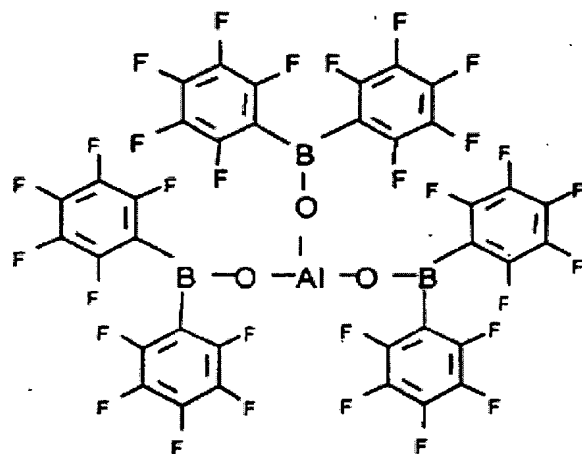


15



20

25

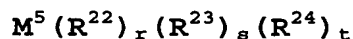


30

Os compostos mencionados em EP-A-924.223, DE 196 22 207.9, EP-A-601.830, EP-A-824.112, EP-A-824.113, WO 99/06.414, EP-A-811.627, WO 97/11.775, DE 196 06 167.9 e DE 198 04 970 podem ser usados como co-catalisadores 5 adicionais, que podem estar presentes em forma não suportada ou suportada.

A quantidade de co-catalisadores de fórmula 12 e/ou 14 e/ou 15 usada no catalisador da presente invenção pode variar de 0,1 a 500 equivalentes, preferivelmente, de 1 a 10 300 equivalentes, mais preferivelmente ainda de 5 a 150 equivalentes, com base na quantidade usada de composto de metalloceno da fórmula 1.

O sistema catalisador da presente invenção pode ainda compreender, como componente adicional, um composto 15 metálico da fórmula 16,



Fórmula 16

em que:

M^5 é um metal alcalino, um metal alcalino terroso ou 20 um metal do Grupo 13 da Tabela Periódica dos Elementos,

R^{22} é um átomo de hidrogênio, alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, aril de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, ou alquilaril ou arilalquil, cada um possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte alquil, e de 6 a 20 25 átomos de carbono na parte aril,

R^{23} e R^{24} são, cada um, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, C_6 - C_{15} -aril de cerca de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, ou alquilaril, arilalquil ou alcóxi, cada um 30 possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte alquil e de

6 a 20 átomos de carbono no radical aril,

r é um número inteiro de 1 a 3 e s e t são números inteiros de 0 a 2, em que a soma $r+s+t$ corresponde à valência de M^5 ,

5 em que esse componente não é idêntico aos compostos co-catalisadores mencionados acima. Também é possível utilizar misturas de vários compostos metálicos da fórmula 16.

Entre os compostos metálicos da fórmula 16, é dada
10 preferência àqueles nos quais M^5 é lítio, magnésio ou alumínio, e R^{23} e R^{24} são, cada um, alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Compostos metálicos da fórmula 16 particularmente preferidos são *n*-butillítio, *n*-butil-*n*-
15 octil-magnésio, *n*-butil-*n*-heptilmagnésio, tri-*n*-hexil-alumínio, triisobutil-alumínio, trietil-alumínio, trimetil-
alumínio ou misturas destes.

Caso um composto metálico da fórmula 16 seja usado, ele estará presente preferivelmente no sistema catalisador em uma quantidade tal que a proporção molar de M^5 para o
20 metal de transição do composto de metalloceno de fórmula 1 seja de 800:1 a 1:1, em particular de 200:1 a 2:1.

O componente de suporte do sistema catalisador da presente invenção pode ser qualquer sólido inerte orgânico ou inorgânico ou uma mistura destes sólidos, em particular
25 sólidos porosos como, por exemplo, hidrotalcitas, talco, óxidos inorgânicos e pós de polímero finamente divididos.

Óxidos inorgânicos adequados que são preferivelmente empregados incluem óxidos metálicos dos Grupos 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13 e 14 da Tabela Periódica dos Elementos como, por
30 exemplo, dióxido de silício, óxido de alumínio,

aluminossilicatos, zeolitas, MgO, ZrO₂, TiO₂ ou B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂O, K₂O, LiO₂ ou óxidos mistos como, por exemplo, óxidos de Al/Si, óxidos de Mg/Al ou óxidos de Al/Mg/Si. Outros materiais de suporte inorgânicos adequados
5 são Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCl₂, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂ e Al(NO₃)₃.

Pós de polímero adequados são homopolímeros, copolímeros, polímeros entrecruzados ou misturas de polímeros. Exemplos destes polímeros são polietileno,
10 polipropileno, polibuteno, poliestireno, poliestireno entrecruzado com divinilbenzeno, cloreto de polivinila, copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno, poliamida, polimetacrilato, policarbonato, poliéster, poliactal ou álcool polivinílico.

15 Os materiais de suporte preferidos possuem uma área de superfície específica na faixa de 10 a 1000 m²/g, um volume de poro na faixa de 0,1 a 5 cm³/g e um tamanho de partícula médio de 1 a 500 µm. É dada preferência aos suportes que possuem uma área de superfície específica na faixa de 50 a
20 500 m²/g, um volume de poro na faixa de 0,5 a 3,5 cm³/g e um tamanho de partícula médio na faixa de 5 a 250 µm. É dada particular preferência aos suportes que possuem uma área de superfície específica na faixa de 200 a 400 m²/g, um volume de poro na faixa de 0,8 a 3,0 cm³/g e um tamanho
25 de partícula médio de 10 a 100 µm.

Os materiais de suporte podem ser pré-tratados térmica e/ou quimicamente a fim de ajustar certas propriedades do veículo como, por exemplo, o teor de água e/ou do grupo hidroxila.

30 Caso o material de suporte possua um baixo teor de

umidade ou teor de solvente residual, a desidratação ou secagem antes do uso poderá ser omitida. Caso isso não seja o caso, como quando se utiliza sílica gel como material de suporte, a desidratação ou secagem é recomendável. A desidratação ou secagem térmica do material de suporte pode ser realizada sob pressão reduzida com ou sem abafamento de gás inerte simultâneo (nitrogênio). A temperatura de secagem está na faixa de 80°C a 1.000°C, preferivelmente de 150°C a 800°C e, principalmente, de 150°C a 400°C. A duração do processo de secagem pode ser de 1 a 24 horas, mas períodos de secagem mais curtos ou mais longos também são possíveis.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, materiais de suporte com a perda de peso com a secagem (LOD) de 0,5% do peso ou menos, e ainda mais preferida com uma LOD de 0,3% do peso ou menos são usados. Quantidades maiores de água fisicamente adsorvida até 1% do peso são possíveis, mas resultam em atividades catalisadoras reduzidas. A perda com ignição (LOI) do material de suporte é preferivelmente de 1% do peso ou mais ou, ainda mais preferida, entre 1,5 e 3,5% do peso. A perda de peso com a secagem (LOD) é definida, dessa forma, como a perda de peso entre a temperatura ambiente e 300°C, e a perda de peso com ignição (LOI) como a perda de peso entre 300°C e 1.000°C.

Em adição ou alternativamente, a desidratação ou secagem do material de suporte também pode ser realizada por meios químicos, por reação da água adsorvida e/ou dos grupos hidroxila da superfície com agentes de passivação adequados. A reação com o reagente de passivação pode converter os grupos hidroxila completa ou parcialmente em

uma forma que não apresenta nenhuma interação adversa com os centros cataliticamente ativos. Agentes de passivação adequados são haletos, silanos ou aminas de silício, por exemplo, tetracloreto de silício, clorotrimetilsilano, 5 diclorodialquisilanos, dimetilaminotriclorosilano, N,N-dimetilanilina ou N,N-dimetilbenzilamina ou compostos organometálicos de alumínio, boro e magnésio, por exemplo, aluminoxanos, trimetil-alumínio, trietil-alumínio, triisobutil-alumínio, hidreto de diisobutil-alumínio, 10 trietilborano ou dibutilmagnésio.

Como apresentado acima, materiais orgânicos de suporte como, por exemplo, pós de polímero finamente divididos, também podem ser usados e devem, do mesmo modo, antes do uso, ser livres de qualquer umidade aderente, resíduos de 15 solvente ou outras impurezas por meio de operações adequadas de purificação e secagem.

É dada preferência à utilização de géis de sílica que possuem os parâmetros definidos como materiais de suporte. Graus de sílica secos por atomização, que inerentemente 20 exibem poros meso e macro, cavidades e canais, são preferidos em relação aos graus de sílica granulares.

O sistema catalisador suportado de acordo com esta invenção pode ser feito de várias formas.

Em uma modalidade da presente invenção, pelo menos um 25 dos componentes de metalloceno de fórmula 1 descritos acima é colocado em contato em um solvente adequado com pelo menos um componente co-catalisador, gerando preferivelmente um produto de reação solúvel, um aduto ou uma mistura. A composição obtida é misturada com o material de suporte 30 desidratado ou passivado, o solvente é removido e o sistema

catalisador suportado de metalloceno resultante é seco para assegurar que o solvente é completamente ou em grande parte removido dos poros do material de suporte. O catalisador suportado é obtido como um pó que flui livremente.

5 Como exemplo, o processo para a preparação de um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado, pré-polimerizado, compreende as seguintes etapas:

 a) Preparação de uma mistura de metalloceno/co-catalisador em um solvente adequado ou meio de suspensão,
10 em que o componente de metalloceno possui uma das estruturas descritas acima,

 b) Aplicação da mistura de metalloceno/co-catalisador a um suporte poroso, preferivelmente inorgânico, se necessário, pré-tratado térmica ou quimicamente,

15 c) Remoção da parte principal de solvente da mistura resultante,

 d) Isolamento do sistema catalisador suportado e

 e) se desejado, pré-polimerização do sistema catalisador suportado resultante com um ou mais monômeros
20 olefínicos, para obter um sistema catalisador suportado pré-polimerizado.

 Em outra modalidade desta invenção, a composição de metalloceno / co-catalisador é misturada com o material de suporte desidratado ou passivado, o catalisador suportado é
25 recuperado e opcionalmente lavado com um solvente de hidrocarboneto aromático e/ou de hidrocarboneto parafínico. O catalisador isolado é então disperso em um meio de suspensão não reativo como, por exemplo, um solvente de hidrocarboneto parafínico, um óleo mineral ou uma cera ou
30 misturas destes.

Em uma modalidade adicional desta invenção, o catalisador pode ser preparado de acordo com o procedimento revelado em WO 06/60544, WO 00/05277 e WO 98/01481.

Como exemplo, em WO 06/60544, é preparado um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado, pré-polimerizado, que compreende as seguintes etapas:

a) contato de pelo menos um material de suporte com uma primeira porção de pelo menos um co-catalisador em um solvente adequado,

10 b) impregnação do suporte carregado com co-catalisador com uma suspensão ou solução, que compreende pelo menos um metaloceno e uma segunda porção de pelo menos um co-catalisador em um solvente adequado,

c) Isolamento do sistema catalisador suportado e

15 f) Se desejado, pré-polimerização do sistema catalisador suportado resultante com um ou mais monômeros olefínicos, para obter um sistema catalisador suportado pré-polimerizado.

Dessa forma, como exemplo, o processo de acordo com WO 20 06/60544 para a preparação de um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado, pré-polimerizado, compreende as seguintes etapas:

a) Contato de um material de suporte com uma primeira composição que inclui pelo menos um aluminoxano em um primeiro solvente em uma temperatura de cerca de 10 a 30°C, 25 seguido por manutenção da mistura a cerca de 20°C por 0 a 12 horas, subseqüentemente aquecendo-se a mistura resultante até uma temperatura de 30 a 200°C e mantendo-se a mistura a 30 a 200°C por 30 minutos a 20 horas, 30 opcionalmente seguido por remoção de todo ou parte do

primeiro solvente e/ou, opcionalmente, seguido por uma ou mais etapas de lavagem usando um solvente adequado,

b) Suspensão e/ou dissolução, respectivamente, de pelo menos um metaloceno de fórmula 1 e uma segunda porção de um
5 aluminoxano ou de uma mistura de aluminoxanos ou de um composto iônico e/ou de um ácido de Lewis em um segundo solvente ou meio de suspensão em uma temperatura de 0 a 100°C, opcionalmente seguido por um tempo de pré-ativação de 1 minuto a 200 horas em uma temperatura de 10 a 100°,

10 c) Aplicação da mistura preparada em (b) ao material de suporte carregado com aluminoxano produzido em (a), em uma temperatura de 10 a 100°C e um tempo de contato de 1 minuto a 24 horas,

d) Remoção da parte principal do solvente da mistura
15 resultante e, opcionalmente, lavagem do catalisador suportado resultante com um solvente adequado,

e) Isolamento do sistema catalisador suportado e

f) Opcionalmente, pré-polimerização do sistema catalisador suportado resultante com um ou mais monômeros
20 olefínicos, para obter um sistema catalisador suportado pré-polimerizado.

Mais especificamente, como exemplo, o processo de acordo com WO 06/60544 para a preparação de um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado,
25 pré-polimerizado, compreende as seguintes etapas:

a) Contato de um material de suporte com uma primeira composição que inclui pelo menos 5 mmol de um aluminoxano ou de uma mistura de aluminoxanos por g de material de suporte em um primeiro solvente em uma temperatura de cerca
30 de 20°C, seguido por manutenção da mistura a cerca de 20°C

por 0,15 a 2 horas, subseqüentemente aquecendo-se a mistura resultante até uma temperatura de 50 a 160°C e mantendo-se a mistura a 50 a 160°C por 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por remoção de todo ou parte do primeiro solvente e/ou, opcionalmente, seguido por uma ou mais etapas de lavagem usando um solvente adequado,

b) Suspensão e/ou dissolução, respectivamente, de pelo menos 0,5 mmol de uma segunda porção de um aluminoxano ou de uma mistura de aluminoxanos por g de material de suporte e pelo menos 0,1 mol% da segunda porção empregada de um aluminoxano ou de uma mistura de aluminoxanos por g de material de suporte de pelo menos um metaloceno de fórmula 1 em um segundo solvente ou meio de suspensão em uma temperatura de 20 a 50°C, opcionalmente seguido por um tempo de pré-ativação de 1 minuto a 200 horas em uma temperatura de 20 a 30°,

c) Aplicação da mistura preparada em (b) ao material de suporte carregado com aluminoxano produzido em (a), em uma temperatura de 10 a 100°C e um tempo de contato de 1 minuto a 24 horas,

d) Remoção da parte principal do solvente da mistura resultante e

e) Opcionalmente, lavagem do catalisador suportado resultante com um solvente adequado, e/ou secagem do catalisador suportado resultante em temperaturas de 30 a 60°C, e

f) Opcionalmente, pré-polimerização do sistema catalisador suportado resultante com um ou mais monômeros olefínicos, para obter um sistema catalisador suportado pré-polimerizado.

Em uma modalidade preferida, como exemplo, o processo de acordo com WO 06/60544 para a preparação de um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado, pré-polimerizado, compreende as seguintes etapas:

5 a) Contato de um material de suporte de sílica opcionalmente termicamente pré-tratado com pelo menos 10 mmol de um aluminoxano por g de material de suporte em tolueno em uma temperatura de cerca de 20°C, seguido por aquecimento subsequente da mistura resultante até uma
10 temperatura de 50 a 110°C e mantendo-se a mistura a 50 a 110°C por 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por remoção de todo ou parte do tolueno e/ou, opcionalmente, seguido por uma ou mais etapas de lavagem usando um solvente adequado,

b) Suspensão e/ou dissolução, respectivamente, de pelo
15 menos 0,5 mmol de uma segunda porção de um aluminoxano por g de material de suporte e pelo menos 0,1 mol% da segunda porção empregada de um aluminoxano ou de uma mistura de aluminoxanos por g de material de suporte de pelo menos um metalloceno de fórmula 1 em tolueno em uma temperatura de 20
20 a 50°C, opcionalmente seguido por um tempo de pré-ativação de 1 minuto a 200 horas em uma temperatura de 20 a 30°,

c) Aplicação da mistura preparada em (b) ao material de suporte carregado com aluminoxano produzido em (a), em uma temperatura de 10 a 100°C e um tempo de contato de 1
25 minuto a 24 horas,

d) Remoção da parte principal do tolueno da mistura resultante e

e) Opcionalmente, lavagem do catalisador suportado resultante com um solvente adequado,

30 e/ou secagem do catalisador suportado resultante em

temperaturas de 30 a 60°C, e

f) Opcionalmente, pré-polimerização do sistema catalisador suportado resultante com um ou mais monômeros olefínicos, para obter um sistema catalisador suportado
5 pré-polimerizado.

Em uma modalidade mais preferida, como exemplo, o processo de acordo com WO 06/60544 para a preparação de um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado, pré-polimerizado compreende as seguintes etapas:

10 a) Contato de um material de suporte de sílica opcionalmente termicamente pré-tratado com a perda de peso com a secagem (LOD) de 0,5% do peso ou menos e a perda de peso com ignição (LOI) de 1,0% do peso ou mais com uma primeira composição que inclui pelo menos 10 mmol de
15 metilaluminoxano por g de material de suporte em tolueno em uma temperatura de cerca de 20°C, seguido por aquecimento subsequente da mistura resultante até uma temperatura de 110°C e mantendo-se a mistura a 110°C por 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por remoção de todo ou parte do
20 tolueno e/ou, opcionalmente, seguido por uma ou mais etapas de lavagem usando um solvente adequado,

b) Suspensão e/ou dissolução, respectivamente, de pelo menos 1 mmol de uma segunda porção de metilaluminoxano por g de material de suporte e pelo menos 0,1 mol% da segunda
25 porção empregada de metilaluminoxano por g de material de suporte de pelo menos um metaloceno de fórmula 1 em tolueno em uma temperatura de 20 a 50°C, opcionalmente seguido por um tempo de pré-ativação de 1 minuto a 200 horas em uma temperatura de 20 a 30°,

30 c) Aplicação da mistura preparada em (b) ao material

de suporte carregado com metilaluminoxano produzido em (a), por passagem da suspensão ou solução de impregnação (b) através do material de suporte carregado com metilaluminoxano em um fluxo direto ou por utilização de uma técnica de impregnação úmida incipiente, em que o volume da suspensão ou solução de impregnação ou o volume líquido total usado na etapa de impregnação, respectivamente, não excede 250% do volume de poro total do material de suporte, em uma temperatura de 10 a 100°C e um tempo de contato de 1 minuto a 24 horas,

d) Remoção da parte principal do tolueno da mistura resultante e

e) Opcionalmente, lavagem do catalisador suportado resultante com um solvente adequado, e/ou secagem do catalisador suportado resultante em temperaturas de 30 a 60°C, e

f) Opcionalmente, pré-polimerização do sistema catalisador suportado resultante com um ou mais monômeros olefínicos, para obter um sistema catalisador suportado pré-polimerizado.

Em uma modalidade preferida em particular, como exemplo, o processo de acordo com WO 06/60544 para a preparação de um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado, pré-polimerizado, compreende as seguintes etapas:

a) Contato de um material de suporte de sílica opcionalmente termicamente pré-tratado com a perda de peso com a secagem (LOD) de 0,3% do peso ou menos e a perda de peso com ignição (LOT) entre 1,5 e 3,5% do peso, com pelo menos 10 mmol de metilaluminoxano por g de material de

suporte em tolueno em uma temperatura de cerca de 20°C, seguido por aquecimento subsequente da mistura resultante até uma temperatura de 110°C e mantendo-se a mistura a 110°C por 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por
5 remoção de todo ou parte do tolueno e/ou, opcionalmente, seguido por uma ou mais etapas de lavagem usando um solvente adequado,

b) Suspensão e/ou dissolução, respectivamente, de pelo menos 1 mmol de uma segunda porção de metilaluminoxano por
10 g de material de suporte e pelo menos 0,1 mol% da segunda porção empregada de metilaluminoxano por g de material de suporte de pelo menos um metaloceno de fórmula 1 em tolueno em uma temperatura de 20 a 50°C, opcionalmente seguido por um tempo de pré-ativação de 1 minuto a 200 horas em uma
15 temperatura de 20 a 30°,

c) Aplicação da mistura preparada em (b) ao material de suporte carregado com metilaluminoxano produzido em (a), por passagem da suspensão ou solução de impregnação (b) através do material de suporte carregado com aluminoxano a)
20 em um fluxo direto ou por utilização de uma técnica de impregnação úmida incipiente, em que o volume da suspensão ou solução de impregnação ou o volume líquido total usado na etapa de impregnação, respectivamente, não excede 250% do volume de poro total do material de suporte, em uma
25 temperatura de 10 a 100°C e um tempo de contato de 1 minuto a 24 horas,

d) Remoção da parte principal do tolueno da mistura resultante e

e) Opcionalmente, lavagem do catalisador suportado
30 resultante com um solvente adequado, e/ou secagem do

catalisador suportado resultante em temperaturas de 30 a 60°C, e

f) Opcionalmente, pré-polimerização do sistema catalisador suportado resultante com um ou mais monômeros olefínicos, para obter um sistema catalisador suportado pré-polimerizado.

De acordo com a presente invenção, para a preparação de um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado, pré-polimerizado, na etapa (b) das preparações de catalisador, como mencionado acima, ao invés de um aluminoxano ou uma mistura de aluminoxanos, pelo menos um composto de alquil de elementos dos Grupos principais I a III da Tabela Periódica, por exemplo, um alquil-magnésio, um alquil-lítio ou um alquil-alumínio como, por exemplo, trimetil-alumínio, trietil-alumínio, triisobutil-alumínio, triisopropil-alumínio, trihexil-alumínio, trioctil-alumínio, tri-*n*-butil-alumínio, tri-*n*-propil-alumínio, triisopreno alumínio, monocloreto de dimetil-alumínio, monocloreto de alumínio, monocloreto de diisobutil alumínio, sesquicloreto de metil-alumínio, sesquicloreto de etil-alumínio, hidreto de dimetil-alumínio, hidreto de alumínio, hidreto de diisopropil-alumínio, dimetil-alumínio(trimetilsilóxido), dimetil-alumínio (triethylsilóxido), fenilalan, pentafluorfenilalan e o-tolilalan, podem ser usados. Alquis-alumínio preferidos são trimetil-alumínio, trietil-alumínio, triisobutil-alumínio.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, é preparado um sistema catalisador suportado que flui livremente e, se desejado, pré-polimerizado, que compreende as seguintes etapas:

a) Preparação de uma mistura de trialquil-alumínio/ácido borínico em um solvente adequado ou meio de suspensão,

b) Aplicação da mistura de trialquil-alumínio/ácido borínico a um suporte poroso, preferivelmente inorgânico, se necessário, pré-tratado térmica ou quimicamente, que foi anteriormente tratado com uma base como, por exemplo, N,N-dietilbenzilamina, N,N-dimetilbenzilamina, N-benzildimetilamina, N-benzildietilamina, benzilbutilamina, N-benzil terc-butilamina, benzilisopropilamina, N-benzilmetilamina, benziletilamina, N-benzil-1-feniletilamina, N-benzil-2-feniletilamina, N,N-dimetilbenzilamina, N,N-dietilbenzilamina, N-metil-N-etilbenzilamina, N-metildibenzilamina e N-etildi(benzil)amina,

c) Remoção da parte principal de solvente da mistura resultante para obter um co-catalisador suportado,

d) Preparação de uma mistura de metalloceno/co-catalisador suportado em um solvente adequado ou meio de suspensão, em que o metalloceno de fórmula 1 é opcionalmente tratado com trialquil-alumínio adicional,

e) Isolamento do sistema catalisador suportado e

f) Se desejado, pré-polimerização do sistema catalisador suportado resultante com um ou mais monômeros olefínicos, para obter um sistema catalisador suportado pré-polimerizado.

Solventes preferidos para a preparação da mistura de metalloceno/co-catalisador são hidrocarbonetos e misturas de hidrocarbonetos, que são líquidas na temperatura de reação selecionada e nas quais os componentes individuais

preferivelmente se dissolvem. A solubilidade dos componentes individuais, no entanto, não é um pré-requisito, desde que ela assegure que o produto de reação de metaloceno e componentes co-catalisadores seja solúvel no solvente selecionado. Solventes adequados são alcanos como, por exemplo, pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano e nonano, cicloalcanos como, por exemplo, ciclopentano e ciclohexano e aromáticos como, por exemplo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e dietilbenzeno. É dada preferência acentuada particular ao tolueno, heptano e etilbenzeno.

Para uma pré-ativação, o metaloceno na forma de um sólido é dissolvido em uma solução do co-catalisador em um solvente adequado. Também é possível dissolver o metaloceno separadamente em um solvente adequado e subsequente-mente combinar essa solução com a solução de co-catalisador. É dada preferência à utilização de tolueno. O tempo de pré-ativação é de 1 minuto a 200 horas. A pré-ativação pode ocorrer em uma temperatura ambiente de 25°C. Em casos individuais, o uso de temperaturas mais elevadas pode reduzir o tempo de pré-ativação necessário e gerar um aumento adicional na atividade. Temperaturas elevadas neste caso referem-se a uma faixa de 25°C a 100°C.

A solução pré-ativada ou a mistura de metaloceno/co-catalisador é subsequente-mente combinada com um material de suporte inerte, normalmente sílica gel, que está na forma de um pó seco ou como uma suspensão em um dos solventes mencionados acima. O material de suporte é usado preferivelmente como pó. A solução de metaloceno/co-catalisador pré-ativado ou a mistura de metaloceno/co-

catalisador pode ser adicionada ao material de suporte inicialmente carregado, ou então o material de suporte pode ser introduzido na solução inicialmente carregada.

5 O volume da solução pré-ativada ou da mistura de metaloceno/co-catalisador pode exceder 100% do volume de poro total do material de suporte usado ou então ser de até 100% do volume de poro total.

10 A temperatura na qual a solução pré-ativada ou a mistura de metaloceno/co-catalisador é colocada em contato com o material de suporte pode variar dentro da faixa de 0°C a 100°C. No entanto, temperaturas mais baixas ou mais elevadas também são possíveis.

15 Embora o solvente seja completamente ou quase completamente removido do sistema catalisador suportado, a mistura pode ser agitada e, se desejado, também aquecida. De preferência, tanto a porção visível do solvente quanto a porção nos poros do material de suporte são removidas. A remoção do solvente pode ser realizada de uma forma convencional com o uso de pressão reduzida e/ou depuração
20 com gás inerte. Durante o processo de secagem, a mistura pode ser aquecida até que o solvente livre tenha sido removido, o que normalmente leva de 1 a 3 horas em uma temperatura preferida de 30°C a 60°C. O solvente livre é a porção visível do solvente na mistura. Para as finalidades
25 da presente invenção, o solvente residual é a porção presente nos poros.

30 Como alternativa à remoção completa do solvente, o sistema catalisador suportado também pode ser seco até que reste apenas certo teor de solvente residual, com o solvente livre tendo sido removido completamente.

Subseqüentemente, o sistema catalisador suportado pode ser lavado com um hidrocarboneto baixo ponto de ebulição como, por exemplo, pentano ou hexano, e seco novamente.

O sistema catalisador suportado preparado de acordo com a presente invenção pode ser usado diretamente para polimerização de olefinas ou ser pré-polimerizado com um ou mais monômeros olefínicos, com ou sem o uso de hidrogênio como agente regulador da massa molar, antes do uso em um processo de polimerização. O procedimento para a pré-polimerização de sistemas catalisadores suportados é descrito em WO 94/28034.

É possível adicionar, durante ou depois da preparação do sistema catalisador suportado, uma pequena quantidade de uma olefina, preferivelmente uma alfa-olefina como, por exemplo, estireno ou fenildimetilvinilsilano como componente para aumento da atividade ou um antiestático, como descrito na Patente U.S. N° de Série 08/365.280. A proporção molar de aditivo para componente de metaloceno de fórmula 1 é preferivelmente de 1:1.000 a 1.000:1, em particular, muito preferivelmente de 1:20 a 20:1.

A presente invenção também fornece um processo para a preparação de uma poliolefina por polimerização de uma ou mais olefinas na presença do sistema catalisador da presente invenção que compreende pelo menos um componente de metal de transição da fórmula 1. Para as finalidades da presente invenção, o termo "polimerização" refere-se tanto à homopolimerização quanto à copolimerização, e o termo "copolimerização" inclui terpolimerização ou copolimerização de mais de três monômeros diferentes.

É dada preferência à polimerização de olefinas da

fórmula $R^m-CH=CH-R^n$, em que R^m e R^n são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio ou um radical que possui de 1 a 20 átomos de carbono, em particular de 1 a 10 átomos de carbono, e R^m e R^n , juntos com os átomos que os conectam, podem formar um ou mais anéis.

Olefinas adequadas são 1-olefinas, por exemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno ou 1-octeno, estireno, dienos como, por exemplo, 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorboreneno, norbornadieno, etilnorbornadieno e olefinas cíclicas como, por exemplo, norborneno, tetraciclododeceno ou metilnorboreneno. No processo da presente invenção, é dada preferência à homopolimerização de propileno ou etileno ou à copolimerização de propileno com etileno e/ou uma ou mais 1-olefinas que possuem de 4 a 20 átomos de carbono, por exemplo, 1-buteno ou hexeno e/ou um ou mais dienos que possuem de 4 a 20 átomos de carbono, por exemplo, 1,4-butadieno, norbornadieno, etilidonenorboreneno ou etilnorbornadieno. Copolímeros muito adequados são copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de propileno-1-penteno e terpolímeros de etileno-propileno-1-buteno, etileno-propileno-1-penteno ou etileno-propileno-1,4-hexadieno.

A polimerização é realizada de -60°C a 300°C , preferivelmente de 50°C a 200°C , em particular, muito preferivelmente de 50°C a 95°C . A pressão é de 0,05 a 200 MPa, preferivelmente de 0,5 a 10 MPa.

A polimerização pode ser realizada em solução, em massa, em suspensão ou na fase gasosa, continuamente ou em

batelada, em um ou mais estágios. Como exemplo, copolímeros de impacto são produzidos preferivelmente em mais de um estágio. O teor de homopolímero ou copolímero aleatório de um polímero desse tipo pode ser produzido em (um) primeiro(s) estágio(s) e o teor de borracha de copolímero pode ser produzido em (um) estágio(s) consecutivo(s).

O sistema catalisador suportado preparado de acordo com a presente invenção pode ser usado como componente catalisador único para a polimerização de olefinas ou, preferivelmente, em combinação com pelo menos um composto de alquil de elementos dos Grupos principais I a III da Tabela Periódica, por exemplo, um alquil-alumínio, alquil-magnésio ou alquil-lítio ou um aluminoxano. O composto de alquil é adicionado ao monômero ou meio de suspensão e serve para liberar o monômero de substâncias que possam prejudicar a atividade catalítica. A quantidade de composto de alquil adicionada depende da qualidade dos monômeros usados.

Para preparar polímeros de olefina que possuem uma distribuição ampla ou bimodal de peso molecular ou uma amplitude de fusão ampla ou bimodal, é recomendada a utilização de um sistema catalisador que compreende dois ou mais metallocenos diferentes e/ou dois ou mais co-catalisadores diferentes. Alternativamente dois ou mais sistemas catalisadores diferentes da presente invenção podem ser usados como uma mistura.

Como regulador da massa molar e/ou para aumentar a atividade, é adicionado hidrogênio, se necessário.

O sistema catalisador pode ser fornecido ao sistema de polimerização como um sólido ou na forma de uma pasta ou

suspensão em um hidrocarboneto, ou pode ser tratado com componentes inertes como, por exemplo, parafinas, óleos ou ceras, para se obter uma melhor metrificação. Caso o sistema catalisador deve ser metrificado no reator junto com o monômero a ser polimerizado ou a mistura de monômero a ser polimerizada, a unidade de mistura e a linha de metrificação são preferivelmente resfriados.

Além disso, um aditivo como, por exemplo, um antiestático ou um álcool, pode ser usado no processo da presente invenção, por exemplo, para aprimorar a morfologia da partícula do polímero de olefina. Em geral é possível usar todos os antiestáticos que são adequados em processos de polimerização de olefina. Prefere-se dosar o antiestático diretamente no sistema de polimerização, junto ou separadamente do sistema catalisador usado.

Os polímeros preparados com o uso dos sistemas catalisadores da presente invenção exibem uma morfologia da partícula uniforme e não contêm resíduos. Não são obtidos aglomerados ou depósitos na polimerização com o uso do sistema catalisador da presente invenção.

Os sistemas catalisadores da presente invenção geram polímeros como, por exemplo, polipropileno, que possuem alto peso molecular e cobrem uma gama ampla de estereoespecificidade e regioespecificidade.

Os copolímeros que podem ser preparado com o uso do sistema catalisador com base em metallocenos de fórmula 1 da presente invenção possuem massa molar significativamente maior, comparados com a técnica estabelecida. Ao mesmo tempo, esses copolímeros podem ser preparados com o uso do sistema catalisador da presente invenção em uma

produtividade elevada e em parâmetros de processo industrialmente relevantes, sem formação de depósitos.

Os polímeros preparados pelo processo da presente invenção são adequados, em particular, para a produção de produtos como, por exemplo, fibras, filamentos, partes moldadas por injeção, películas, lâminas, tampas, fechamentos, garrafas ou grandes corpos ocos como, por exemplo, canos, com propriedades excelentes.

EXEMPLOS

Os Exemplos abaixo ilustram a invenção. Os exemplos comparativos são apresentados apenas para fins de comparação e não ilustram a invenção.

Procedimentos gerais

A preparação e manipulação dos compostos organometálicos foram realizadas sob argônio usando técnicas de Schlenk ou em uma caixa seca (*glove box*). Todos os solventes foram depurados com argônio e secos sobre peneiras moleculares antes do uso.

Os metallocenos produzidos foram caracterizados por espectroscopia de ^1H -RNM usando um espectrômetro Bruker DMX 500, operando a 500 MHz usando CDCl_3 como o solvente.

Os polímeros produzidos foram caracterizados por ^1H -RNM, ^{13}C -RNM, DSC, GPC, TREF/ATREF, Taxa de Fluidez e espectroscopia IR.

1. Cromatografia por permeação em gel (GPC), determinação de M_w e M_w/M_n

Um Waters Alliance/GPCV2000 equipado com um refratômetro, um viscosímetro on-line de capilar triplo (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, Massachusetts, 01757 EUA) e um detector de dispersão

luminosa PD 2040 (Precision Detectors Inc., 34 Williams Way, Bellingham, MA, EUA) foram usados para a determinação dos dados de massa molar das amostras. Soluções de 0,05% do peso das amostras em 1,2,4-triclorobenzeno foram analisadas em uma temperatura de 145°C usando uma coluna de qualidade de dispersão luminosa Mixed B (Polymer Labs 1110-6100LS) e uma coluna de proteção Mixed B (Polymer Labs 1110-1120). A massa molar ponderal média (Mw) e a proporção de massa molar ponderal média para massa molar numérica média (Mw/Mn) foram calculadas usando o procedimento "Cumulative Matching % Broad Standard" que está disponível no módulo do software Waters Millenium 3.2 GPC.

2. Espectroscopia por RNM

As amostras foram preparadas pesando-se 0,32 g de polímero em 2,5 ml de uma mistura de 1,2,4-triclorobenzeno/deuterobenzeno-d6 (4:1 volume). As amostras foram aquecidas até 125°C e misturadas até que uma solução homogênea fosse formada (tipicamente 1-4 horas). Os espectros foram obtidos a 120°C em um instrumento Varian Inova 500 (Varian Inc., 3120 Hansen Way, Palo Alto, CA, 94304, EUA) operando em uma frequência de ^{13}C -espectrômetro de 125,7 MHz e usando uma sonda de 10 mm. Os espectros foram obtidos com o uso de 5000 varreduras que empregam um pulso $\pi/2$ de 10,0 μs , um retardo de reciclagem de 10,0 s e um tempo de aquisição de 2,5 s. O desacoplamento de Waltz-16 permaneceu por toda a seqüência de pulso para obter a intensificação do sinal/ruído em função dos efeitos de nOe. Os espectros foram processados com 1 Hz de alargamento de linha. O pico mmmm na região metil do espectro foi usado como uma referência da mudança química interna e foi

ajustado em 21,85 ppm.

3. Calorimetria por varredura diferencial (DSC), determinação do ponto de fusão do polímero Tm

As medidas da DSC foram feitas usando um Mettler
5 Toledo DSC 822e (Mettler-Toledo Inc., 1900 Polaris Parkway,
Columbus, OH, 43240, EUA). Quatro mg de amostra foram
pesados em uma caldeira de alumínio padronizada e
submetidos ao seguinte esquema de temperatura:

As amostras foram aquecidas a partir da temperatura
10 ambiente até 220°C em uma taxa de aquecimento de 20°C/min,
mantidas nessa temperatura por 5 min, e depois resfriadas
até -55°C em uma taxa de resfriamento de 20°C/min, mantidas
na mesma temperatura por 5 min, e depois aquecida até 220°C
em uma taxa de aquecimento de 20°C/min. O ponto de fusão
15 foi determinado a partir da segunda rodada de aquecimento
como a temperatura em que o pico principal era observado na
curva.

4. TREF analítica (ATREF)

O experimento de TREF é realizado em um sistema de
20 TREF construído a partir de um instrumento Waters 2000CV
modificado (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford,
MA, 01757 EUA). O instrumento 2000CV é mantido a 140°C em
solvente de o-diclorobenzeno (ODCB) em uma taxa de fluxo de
1 ml/min. Para detectar as frações de poliolefina que eluem
25 da coluna de TREF, o sistema usa um detector de
infravermelho aquecido IR4 (PolymerChar Company, Valencia
Technology Park, P.O. Box 176, Valencia, VA, E-46980,
PATERNA, Espanha). Para resfriamento e aquecimento da
coluna de TREF, o sistema usa um banho de óleo com
30 temperatura programável HAAKE Phoenix II (Thermo Electron

Corporation, 401 Millcreek Road, Marietta, OH 45750, EUA). A coluna de separação de TREF é uma coluna de aço inoxidável com 100 mm de comprimento e 0,75 mm de diâmetro, compactada com glóbulos de poliestireno entrecruzados com 20 micrômetros. Essa coluna de TREF é mantida na temperatura de 140°C no banho de óleo, antes da análise da amostra. As amostras de polímero são dissolvidas em solvente de ODCB a 140°C em uma concentração de 2 mg/ml. Um ml da amostra de teste da solução de ODCB resultante é injetado na coluna de TREF pelo sistema de auto-injeção do instrumento Waters 2000CV com uma taxa de fluxo de ODCB ajustada em 1 ml/min. Após a injeção da amostra, o fluxo de ODCB é afastado da coluna de TREF. Com a amostra mantida dentro da coluna, permite-se que a coluna resfrie no banho de óleo de 140°C até 0°C na taxa de resfriamento de 1,5°C/min. Nessa etapa de resfriamento, as moléculas de polímero na amostra de teste são precipitadas sobre os glóbulos compactados na coluna de TREF. Embora a coluna ainda esteja na temperatura de 0°C, um fluxo de ODCB quente a 1 ml/min é reintroduzido na coluna de TREF por 2 minutos para eluir a fração solúvel da amostra de polímero e detectado pelo detector IR ajustado para um comprimento de onda de 3,4 micrômetros. A seguir, a temperatura é elevada em uma taxa de aquecimento de 2°C/min, enquanto o fluxo de ODCB é mantido a 1 ml/min através da coluna de TREF para eluir as frações de polímero com fusão mais elevada que estão sendo detectadas *on-line* pelo detector IR4.

5. Taxa de Fluidez (MFR)

As MFR das amostras foram determinadas de acordo com ISO 1133 a 230°C. Foram usadas duas cargas diferentes: 2,16

kg e 5 kg. Os valores são registrados como MFR(230/2,16) e MFR(230/5), respectivamente.

6. Produtividade

A produtividade de um catalisador é determinada dividindo-se a massa produzida de polipropileno pela massa de catalisador usada e pelo tempo de reação.

7. Rendimento

O rendimento de uma amostra é determinado dividindo-se a quantidade isolada do produto desejado pela quantidade teórica obténível do produto.

São empregadas as seguintes abreviações:

PP = polipropileno

MC = metalloceno

Cat = sistema catalisador suportado

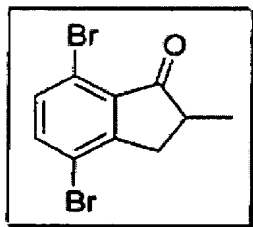
15 h = hora

XS = Solúveis em xileno

SÍNTESE DE METALOCENOS

EXEMPLO 1

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio
 20 4,7-Dibromo-2-metil-indan-1-ona



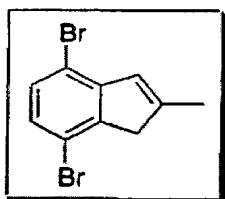
25

94,37 g (0,40 mol) de 1,4-Dibromobenzeno e 106,7 g (0,80 mol) de tricloreto de alumínio anidro foram colocados em um frasco de 1.000 ml com fundo redondo equipado com um agitador mecânico. 62,72 (0,60 mol) de cloreto de 2-metil-

30

acrilóila foram adicionados sob evolução de calor (50 - 55°C). A mistura foi aquecida, começando a 105°C, foi observada uma forte evolução de gás, e a temperatura se elevou até 135°C. O aquecimento da massa agora sólida
5 continuou por 3 h a 110°C. Após resfriamento até a temperatura ambiente, 200 g de gelo foram adicionados muito cuidadosamente, seguidos pela adição cuidadosa de 200 ml de HCl concentrado. A mistura foi extraída três vezes com 250 ml de diclorometano cada. As camadas orgânicas combinadas
10 foram lavadas com 250 ml de água e 250 ml de uma solução saturada de bicarbonato de sódio, secas sobre sulfato de magnésio, e o solvente foi removido *in vacuo*. A cromatografia instantânea usando sílica e heptano / diclorometano (1:2) gerou 19,3 g (63 mmol, 16%) da indanona
15 desejada como um sólido branco. ¹H-RNM (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,67, 7,54 (2 x d, 2H, aromático), 3,30 (m, 1H, COCHCH₃), 2,74 - 2,64 (m, 2H, benzílico), 1,30 (d, 3H, CH₃) ppm.

4,7-Dibromo-2-metil-1H-indeno

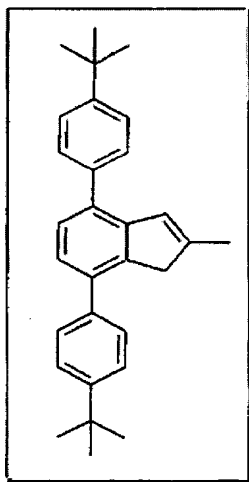


Em um frasco de fundo redondo de 250 ml, 19,2 g (63 mmol) de 4,7-dibromo-2-metil-indan-1-ona foram dissolvidos
25 em 70 ml a 50°C. A seguir, 2,63 g (1,1 eq.) de borohidreto de sódio foram adicionados. A 50°C, 11 ml (4,3 eq.) de metanol foram adicionados gota a gota ao longo de um período de 30 min. A agitação continuou a 50°C por 3 h (conversão completa) e depois 50 ml de água e 50 ml de
30 H₂SO₄ 2 M foram adicionados. A fase aquosa foi extraída 2

vezes com 100 ml de tolueno. As camadas orgânicas combinadas foram lavadas com 50 ml de H₂SO₄ 2 M e 50 ml de uma solução de cloreto de sódio, secas sobre sulfato de magnésio e o solvente foi removido *in vacuo*. Duzentos ml de tolueno e 200 mg de ácido p-tolueno sulfônico foram adicionados, e a solução foi aquecida em um Dean-Stark-trap por 90 min. Cinquenta ml de uma solução saturada de bicarbonato de sódio foram adicionados. A camada aquosa foi extraída 2 vezes com 50 ml de tolueno cada. As camadas orgânicas combinadas foram lavadas com 50 ml de uma solução saturada de bicarbonato de sódio e 50 ml de uma solução de cloreto de sódio, secas sobre sulfato de magnésio, e o solvente foi removido *in vacuo* para gerar 17,8 g (62 mmol, 98%) do indeno desejado como um óleo ligeiramente marrom.

¹H-RNM (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,48, 7,35 (2 x d, 2H, aromático), 6,49 (s, 1H, indenil-C=CH), 3,32 (s, 2H, benzílico), 2,12 (2, 3H, CH₃) ppm.

4,7-Bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1H-indeno



20

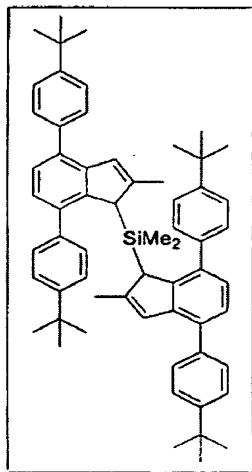
25

Em um frasco de fundo redondo de 250 ml foram colocados 7,7 g (26,8 mmol) de 4,7- Dibromo-2-metil-1H-indeno, 12,0 g (2,5 eq.) de ácido t-butilfenil borônico,

30

120 mg (2 mol%) de acetato de paládio, 18,76 g (134,4 mmol) de carbonato de potássio, 17,24 g (53,5 mmol) de brometo de tetrabutílamônio, 74 ml de água desgaseificada e 74 ml de tolueno desgaseificado. A mistura foi agitada por 18 h a 76°C. Após resfriamento até a temperatura ambiente, 50 ml de tolueno e 50 ml de água foram adicionados. A fase aquosa foi extraída 3 vezes com 50 ml de tolueno. As camadas orgânicas combinadas foram lavadas uma vez com 100 ml de solução de hidróxido de sódio 2 M e 3 vezes com 50 ml de água cada, e secas sobre sulfato de magnésio. A remoção do solvente *in vacuo* e a purificação por meio de cromatografia instantânea em sílica usando heptano/diclorometano (20:1) geraram 8,14 g (20,6 mmol, 77%) do indeno desejado como um sólido branco. ¹H-RNM (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,57 - 7,36 (m, 10H, aromático), 6,70, 6,57 (2 x s, 1H, indenil-C=CH), 3,41 ("d", 2H, benzílico), 2,15 (2 x s, 3H, CH₃), 1,37, 1,35 (2 x s, 18H, C(CH₃)₃) ppm.

Bis-[4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dimetil-silano



20

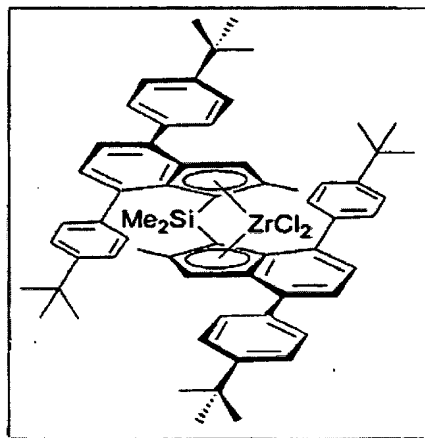
25

Em um frasco flambado de fundo redondo de 250 ml, 7,45 g (18,9 mmol) de 4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1H-

30

indeno foram dissolvidos 127 ml de tolueno e 7,45 ml de THF. 7,93 ml (1,05 eq., 2,5 M em tolueno) de n-butil lítio foram adicionados gota a gota em temperatura ambiente, e a solução foi aquecida até 80°C por 1 h. Após resfriamento até 50°C, 1,22 g (0,5 eq.) de dimetildiclorosilano foi adicionado, e a mistura de reação foi agitada por 17 h a 60°C. A mistura foi adicionada a 100 ml de água. A fase aquosa foi extraída 3 vezes com 50 ml de tolueno cada, e as camadas orgânicas combinadas foram lavadas com 50 ml de água e 50 ml de uma solução saturada de cloreto de sódio, e secas sobre sulfato de magnésio. A remoção do solvente *in vacuo* e cromatografia em sílica usando heptano/diclorometano (10:1) como eluente gerou 5,7 g (6,7 mmol, 71,4%) do ligante como um óleo ligeiramente esbranquiçado. ¹H-RNM (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,68 - 7,21 (m, 20H, aromático), 6,84, 6,79 (1 x d, 1 x s, 2H, indenil-C=CH), 3,85, 3,59 (1 x m, 1 x s, 2H, benzílico), 2,26, 2,19, 2,16, 2,15 (4 x s, 6H, CH₃), 1,37 - 1,26 (m x s, 36H, C(CH₃)₃), 0,41, 0,27, 0,09, -0,11, -0,13 (5 x s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

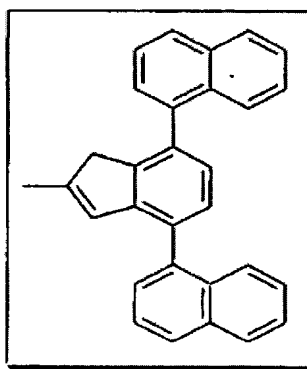
Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1-indenil)zircônio



Em um frasco flambado de fundo redondo de 100 ml, 3,8 g (4,5 mmol) de bis-[4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dimetil-silano foram dissolvidos em 38 ml de éter dietílico e 3,7 ml (2,05 eq., 2,5 M em tolueno) de n-
 5 butil lítio foram adicionados em temperatura ambiente. Após agitação de um dia para o outro, 1,1 g (4,7 mmol) de tetracloreto de zircônio foi adicionado em porções. A agitação continuou por 5 h, e o sólido foi isolado por
 10 filtração e lavagem duas vezes com 15 ml de éter dietílico cada. O sólido foi extraído com 100 ml de diclorometano. A remoção do solvente *in vacuo* gerou 1,2 g (1,2 mmol, 27%) do complexo racêmico. $^1\text{H-RNM}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,80$ (s, 2H, aromático), 7,63, 7,51, 7,44 (3 x m, 18H, aromático), 6,99 (s, 2H, indenil-C=CH), 2,31 (s, 6H, CH_3), 1,37 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,36, 1,32 (2 x s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

EXEMPLO 2

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio
4,7-Bis-(1-naftil)-2-metil-1H-indeno



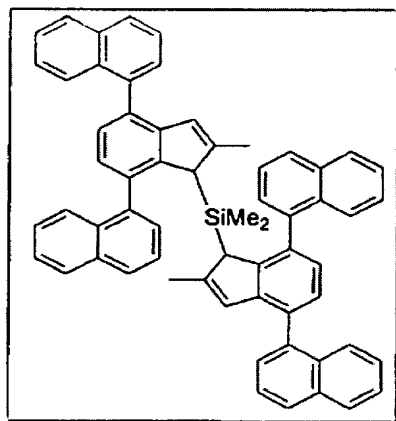
20

25

Em um frasco de fundo redondo de 500 ml foram colocados 17,6 g (61,1 mmol) de 4,7-dibromo-2-metil-1H-indeno, 26,3 g (2,5 eq.) de ácido 1-naftil borônico, 274 mg
 30 (2 mol%) de acetato de paládio, 42,23 g (2,5 eq.) de

carbonato de potássio, 39,4 g (2 eq.) de brometo de tetrabutylamônio, 169 ml de água desgaseificada e 169 ml de tolueno desgaseificado. A mistura foi agitada sob refluxo por 20 h. Após resfriamento até a temperatura ambiente, 100 ml de tolueno e 100 ml de água foram adicionados. A fase aquosa foi extraída 3 vezes com 100 ml de tolueno. As camadas orgânicas combinadas foram lavadas uma vez com 100 ml de solução de hidróxido de sódio 2 M e 3 vezes com 50 ml de água cada, e secas sobre sulfato de magnésio. A remoção do solvente *in vacuo* e a purificação por meio de cromatografia instantânea em sílica usando heptano/diclorometano (10:1) geraram 15,3 g (40 mmol, 65%) do indeno desejado como um sólido branco. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,11, 7,89 - 7,77, 7,57 - 7,26$ (3 x m, 16H, aromático), 6,61, 6,18 (2 x s, 1H, indenil-C=CH), 3,49 ("d", 2H, benzílico), 2,09 (2 x s, 3H, CH_3) ppm.

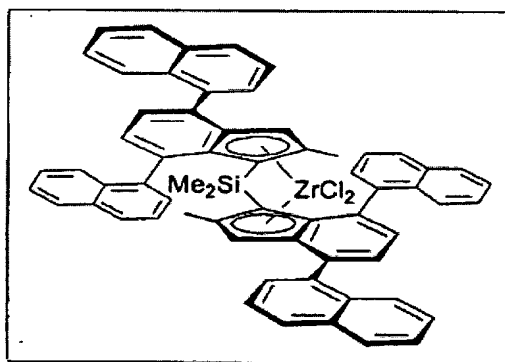
Bis-[4,7-bis-(1-naftil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dimetil-silano



Em um frasco flambado de fundo redondo de 250 ml, 2,0 g (5,2 mmol) de 4,7-bis-(1-naftil)-2-metil-1H-indeno foram dissolvidos 34 ml de tolueno e 2 ml de THF. 2,2 ml (1,05 eq., 2,5 M em tolueno) de n-Butil lítio foram adicionados

gota a gota em temperatura ambiente, e a solução foi aquecida até 80°C por 1 h. Após resfriamento até 50°C, 337 mg (0,5 eq.) de dimetildiclorosilano foram adicionados, e a mistura de reação foi agitada por 17 h a 60°C. A mistura foi adicionada a 100 ml de água. A fase aquosa foi extraída 3 x com 50 ml de tolueno cada, e as camadas orgânicas combinadas foram lavadas com 50 ml de água e 50 ml de uma solução saturada de cloreto de sódio, e secas sobre sulfato de magnésio. A remoção do solvente *in vacuo* e cromatografia em sílica usando heptano/diclorometano (10:1) como eluente geraram 1,8 g (2,2 mmol, 84%) do ligante como um óleo ligeiramente esbranquiçado. ¹H-RNM (500 MHz, CDCl₃): δ = 8,08 - 7,29 (m, 32H, aromático), 6,35, 6,26 (2 x d, 2H, indenil-C=CH), 4,04 - 3,94 (m, 2H, benzílico), 2,24 - 2,15 (m, 6H, CH₃), 0,00, -0,01, -0,02, -0,03, -0,04 (5 x s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(4,7-bis-(1-naftil)-2-metil-1-indenil)zircônio



Em um frasco flambado de fundo redondo de 100 ml, 1,8 g (2,2 mmol) de bis-[4,7-bis-(1-naftil)-2-metil-1H-inden-1-il]-dimetil-silano foram dissolvidos em 18 ml de éter dietílico e 1,8 ml (2,05 eq., 2,5 M em tolueno) de n-butil lítio foram adicionados em temperatura ambiente. Após

agitação de um dia para o outro, 536 mg (2,3 mmol) de tetracloreto de zircônio foram adicionados em porções. A agitação continuou por 2 h, e o solvente foi removido *in vacuo*. Trinta ml de tolueno e 1,8 ml de THF foram
 5 adicionados, e a mistura foi agitada por 4 h a 75°C. O solvente foi removido e o complexo foi isolado por extração com tolueno para gerar 430 mg (0,44 mmol, 20%) do complexo racêmico. ¹H-RNM (500 MHz, CDCl₃): δ = 8,04 - 7,11 (m, 32H, aromático), 6,65 (s, 2H, indenil-C=CH), 2,21 (s, 6H, CH₃),
 10 1,27 (s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

EXEMPLO COMPARATIVO 3

Bis(2,4,7-trimetil-1H-inden-1-il)-dimetil-silano

Bis(2,4,7-trimetil-1H-inden-1-il)-dimetil-silano

10,6 ml (26,5 mmol) de uma solução de n-butil lítio
 15 2,5 M em hexano foram adicionados a uma solução de 4,2 g (26,5 mmol) de 2,4,7-trimetilindeno em 50 ml de tetrahydrofurano a 0°C, e a mistura foi aquecida sob refluxo por mais uma hora, e depois adicionada a uma solução de 3,42 g de dimetildiclorosilano em 12 ml de
 20 tetrahydrofurano em temperatura ambiente. A suspensão vermelha foi agitada em temperatura ambiente por 4 horas, e foi aquecida sob refluxo por mais 4 horas. A mistura foi derramada sobre gelo e extraída com éter dietílico. As fases orgânicas combinadas foram secas sobre sulfato de
 25 sódio e evaporadas até secas. A recristalização de hexano gerou 3,95 g (10,6 mmol) de dis(2,4,7-trimetil-1H-inden-1-il)-dimetilsilano.

EXEMPLO COMPARATIVO 4

**Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2,4,7-trimetil-indenil)-
 30 zircônio**

**Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2,4,7-trimetil-indenil)-
zircônio**

Continuando com o produto produzido no Exemplo comparativo 3, 4,32 ml (10,8 mmol) de uma solução de n-
5 butil lítio 2,5 M em hexano foram adicionados a uma solução de 2,0 g (5,4 mmol) de bis(2,4,7-trimetil-1H-inden-1-il]-dimetilsilano em 40 ml de éter dietílico a 0°C. A mistura foi agitada em temperatura ambiente por 2 horas e concentrada até 25 ml, e o precipitado foi filtrado sobre
10 uma frita de G4. Após ser lavado com hexano, o sal de dilítio foi adicionado a 1,26 g (5,4 mmol) de tetracloreto de zircônio em 25 ml de cloreto de metileno a -78°C. O solvente foi removido *in vacuo* resultando em um metaloceno bruto com uma proporção rac:meso de 1:1. A purificação e
15 separação rac:meso foram obtidas por cristalização fracionada de cloreto de metileno/hexano.

PREPARAÇÃO DE SÍLICA TRATADA COM METILALUMINOXANO

EXEMPLO 5

A uma suspensão agitada de 293 g de sílica (Grace
20 XP02107, seca a 180°C e 1 mbar por 16 horas, LOD < 0,5% do peso e LOI = 2,6% do peso) em 1.500 ml de tolueno, são adicionados lentamente 300 ml de uma solução a 30% do peso de metilaluminoxano em tolueno (Albemarle Corporation) em temperatura ambiente. Durante a adição, a temperatura não
25 deve exceder 30°C. Após o término da adição, a mistura é agitada por duas horas em temperatura ambiente e separada por filtração. O resíduo é lavado com duas porções de 1.500 ml de tolueno e três porções de 1.500 ml de isohexano e seco *in vacuo* até um peso constante. A sílica tratada com
30 metilaluminoxano é obtida como um pó que flui livremente,

em um rendimento de 408 g.

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS DE METALOCENO

EXEMPLO 6

Dez g da sílica tratada com metilaluminoxano preparada
5 no Exemplo 5 são colocados em um filtro de vidro flambado
como uma coluna com uma superfície lisa. Uma quantidade
mínima de tolueno é adicionada, e a sílica tratada é
cuidadosamente agitada com uma espátula para remover todas
as bolsas de ar na coluna. O tolueno em excesso é removido
10 por filtração deixando uma superfície lisa. Em um frasco
separado, 361 mg de dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-
metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-1-indenil)zircônio
(preparado no Exemplo 1) são misturados com 27 ml de
tolueno e 13,6 ml de uma solução a 30% do peso de
15 metilaluminoxano em tolueno (Albemarle Corporation). O
caldo é agitado em temperatura ambiente por uma hora para
gerar uma solução laranja. Essa solução é então
cuidadosamente adicionada em cima da sílica tratada com
metilaluminoxano e lentamente retirada por filtração em
20 aproximadamente 30 minutos. Quando a superfície da solução
colorida alcança o topo da sílica, o processo de filtração
é interrompido e o bolo do filtro é cuidadosa e
completamente agitado por meio de uma espátula. Deixa-se
então o catalisador em repouso por uma hora. O solvente
25 residual é retirado por filtração e o catalisador é lavado
duas vezes com isoexano (20 ml) e seco em um jato de
nitrogênio até um peso constante. O catalisador é obtido
como um pó avermelhado que flui livremente em um rendimento
de 11,8 g.

Dez g da sílica tratada com metilaluminóxano preparada no Exemplo 5 são colocados em um filtro de vidro flambado como uma coluna com uma superfície lisa. Uma quantidade mínima de tolueno é adicionada, e a sílica tratada é cuidadosamente agitada com uma espátula para remover todas as bolsas de ar na coluna. O tolueno em excesso é removido por filtração deixando uma superfície lisa. Em um frasco separado, 353 mg de dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil)zircônio (preparado no Exemplo 2) são misturados com 27 ml de tolueno e 13,6 ml de uma solução a 30% do peso de metilaluminóxano em tolueno (Albemarle Corporation). O caldo é agitado em temperatura ambiente por uma hora para gerar uma solução laranja. Essa solução é então cuidadosamente adicionada em cima da sílica tratada com metilaluminóxano e lentamente retirada por filtração em aproximadamente 30 minutos. Quando a superfície da solução colorida alcança o topo da sílica, o processo de filtração é interrompido e o bolo do filtro é cuidadosa e completamente agitado por meio de uma espátula. Deixa-se então o catalisador em repouso por uma hora. O solvente residual é retirado por filtração e o catalisador é lavado duas vezes com isohexano (20 ml) e seco em um jato de nitrogênio até um peso constante. O catalisador é obtido como um pó avermelhado que flui livremente em um rendimento de 11,5 g.

EXEMPLO COMPARATIVO 8

Dez g da sílica tratada com metilaluminóxano preparada no Exemplo 12 são colocados em um filtro de vidro flambado como uma coluna com uma superfície lisa. Uma quantidade mínima de tolueno é adicionada, e a sílica tratada é

cuidadosamente agitada com uma espátula para remover todas as bolsas de ar na coluna. O tolueno em excesso é removido por filtração deixando uma superfície lisa. Em um frasco separado, 191 mg de dicloreto de dimetilsilanodiilbis (2,4,7-trimetil-indenil)-zircônio (preparado no Exemplo comparativo 4) são misturados com 27 ml de tolueno e 13,6 ml de uma solução a 30% do peso de metilaluminoxano em tolueno (Albemarle Corporation). O caldo é agitado em temperatura ambiente por uma hora para gerar uma solução laranja. Essa solução é então cuidadosamente adicionada em cima da sílica tratada com metilaluminoxano e lentamente retirada por filtração em aproximadamente 30 minutos. Quando a superfície da solução colorida alcança o topo da sílica, o processo de filtração é interrompido e o bolo do filtro é cuidadosa e completamente agitado por meio de uma espátula. Deixa-se então o catalisador em repouso por uma hora. O solvente residual é retirado por filtração e o catalisador é lavado duas vezes com isohexano (20 ml) e seco em um jato de nitrogênio até um peso constante. O catalisador é obtido como um pó laranja que flui livremente em um rendimento de 11,5 g.

POLIMERIZAÇÕES

Procedimento de polimerização (homo- e copolimerização de propileno em batelada):

Uma autoclave de 5 dm³ seca e depurada com nitrogênio equipada com um agitador é carregada, se desejado, com 100 g de leito de semeadura de polímero de metaloceno. Opcionalmente, certa quantidade de hidrogênio é introduzida. Triisobutil-alumínio (1 cm³ de uma solução a 10% do peso em heptano), propileno líquido (metade da

quantidade total usada para a rodada) e, opcionalmente, certa quantidade de etileno são acrescentados, e a mistura é agitada por pelo menos 5 minutos (velocidade do agitador de 200 rpm) a 20°C. A seguir, o catalisador suportado de metaloceno, suspenso em 5 cm³ do óleo branco, é injetado com propileno líquido (metade da quantidade total usada para a rodada). O reator é aquecido até a temperatura de execução medida internamente (65, 60 ou 30°C) em até 11 minutos. Permite-se que a reação de polimerização proceda na temperatura de execução por 15 ou 60 minutos. Durante as rodadas de copolimerização de 60 min, a pressão do reator era mantida por alimentação contínua de etileno e propileno. A polimerização é interrompida por liberação do monômero e resfriamento do reator. O polímero é descarregado e seco sob pressão reduzida.

Os exemplos seguintes foram realizados de acordo com o procedimento de polimerização descrito acima:

Tabela 1: Polimerizações

Exem- plo de polime- riz.	Cata- lis. do ex.	H2 (mg)	C3 (g)	C2 (g)	Catalis. [mg]	Temp. de polime- riz. [°C]	Tempo de polime- riz. [min]	Rendi- mento [g]	Produ- tividade [g de polímero / g de catalisa- dor * hora]
1	6	-	1830		68	65	60	119	1750
2	6	50	1834	-	52	65	60	692	13300
3	6	10	1836	20	75	65	60	210	2800

4	6	10	1767	60	75	65	60	233	3100
5	7	-	1838	-	110	65	60	132	1200
6	7	50	1834	-	56	65	60	532	9500
7	7	10	1756	20	60	65	60	117	1950
8	7	10	1780	60	60	65	60	172	2870
9	8	-	1836	-	60	65	60	62	1033
10	8	50	1832	-	58	65	60	412	7100
11	8	10	1820	20	62	65	60	90	1450
12	8	10	1824	60	60	65	60	107	1780

Tabela 2: Propriedades do polímero:

Exemplo de polimeriz.	Catalis. do ex.	C2 (% do peso)	Tm [°C]	MFR 2.16 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	XS [% do peso]
1	6	-	147	0,2	817	2,3	1,4
2	6	-	149	16,3	207	2,3	1,1
3	6	2,2	135	8,5	289	2,0	1,4
4	6	5,2	113	10,0	237	2,2	1,6
5	7	-	147	0,01	1420	2,4	1,4
6	7	-	148	3,3	330	2,5	1,1
7	7	2,5	130	5,9	309	2,7	1,4
8	7	5,5	111	7,9	295	2,5	1,7
9	8	-	144	fora da faixa mensurável	73	2,6	n.d
10	8	-	146	fora da faixa mensurável	19	2,7	n.d.
11	8	Material ceroso pegajoso					

12	8	Material ceroso pegajoso
----	---	--------------------------

Análise de resultados

A Tabela 1 e a Tabela 2 representam os dados brutos apresentados pela rodada de teste; as tabelas 3 - 5 restantes quebram esses dados pela proporção de propileno para etileno (ou se é um homopolímero de propileno) e se foi usado hidrogênio no processo de polimerização.

Homopolímeros de propileno

Análise 1: Produção de homopolímeros de propileno sem o uso de hidrogênio.

10 A Tabela 3 mostra os resultados de dois catalisadores de metalloceno experimentais de acordo com as exigências da invenção, comparados com um exemplo comparativo.

As comparações de catalisadores individuais entre os exemplos da invenção 1 e 5 e o exemplo comparativo 9 facilitam a compreensão dos aprimoramentos em relação à técnica estabelecida. Quando os exemplos 1 e 5 são comparados com o exemplo comparativo 9, os exemplos da invenção exibem taxas de MFR 2.16 significativamente menores e aumentos do peso molecular e do ponto de fusão do polímero (Tm). Especificamente para MFR 2.16, os exemplos da invenção 1 e 5 mostram valores de MFR de menos de 0,2, enquanto a MFR do polímero produzido no exemplo comparativo 9 é tão elevada que a MFR estava fora da faixa e não era mensurável. Para o ponto de fusão do polímero (Tm), os exemplos da invenção 1 e 5 mostram um aumento respectivo de 3°C em relação ao valor original. Para o peso molecular, os exemplos da invenção 1 e 5 mostram um aumento respectivo de mais de 10 a 20 vezes em relação ao valor original. Esse aumento dramático do peso molecular dá pleno acesso aos

campos de aplicação como, por exemplo, películas, canos ou lâminas, em que um peso molecular elevado é mandatório. É ainda mais surpreendente que os exemplos da invenção mostraram esses aprimoramentos dramáticos em propriedades do produto em níveis de produtividade bem maiores. O exemplo da invenção 1 mostra um aumento de 69% na produtividade e o exemplo da invenção 5 mostra um aumento de 16% na produtividade em relação ao valor original.

Análise 2: Produção de homopolímeros de propileno com o uso de hidrogênio.

A Tabela 4 mostra os resultados de dois catalisadores de metalloceno experimentais de acordo com as exigências da invenção, comparados com um exemplo comparativo.

As comparações de catalisadores individuais entre os exemplos da invenção 2 e 6 e o exemplo comparativo 10 novamente facilitam a compreensão dos aprimoramentos em relação à técnica estabelecida. Quando os exemplos 2 e 6 são comparados com o exemplo comparativo 10, os exemplos da invenção exibem taxas de MFR 2.16 significativamente menores e aumentos do peso molecular e do ponto de fusão do polímero (T_m). Especificamente para MFR 2.16, os exemplos da invenção 2 e 6 mostram valores de MFR de menos de 16,3, enquanto a MFR do polímero produzido no exemplo comparativo 10 é tão elevada que a MFR estava fora da faixa e não era mensurável. Para o ponto de fusão do polímero (T_m), os exemplos da invenção 2 e 6 mostram um aumento respectivo de 2 a 3°C em relação ao valor original. Para o peso molecular, os exemplos da invenção 2 e 6 mostram um aumento respectivo de mais de 10 a 17 vezes em relação ao valor original. Esse aumento dramático do peso molecular abre

acesso aos campos de aplicação como, por exemplo, películas, fibras e moldagem por injeção, em que um peso molecular na faixa obtida é mandatório. É ainda mais surpreendente que os exemplos da invenção mostraram esses aprimoramentos dramáticos em propriedades do produto em níveis de produtividade bem maiores. O exemplo da invenção 2 mostra a 87% de aumento da produtividade e o exemplo da invenção 6 mostra um aumento de 34% da produtividade em relação ao valor original.

10 **Copolímeros de propileno/etileno**

O desempenho da polimerização e as propriedades de produtos feitos pelos catalisadores da invenção foram testados em dois níveis de uma mistura de etileno/propileno para formar copolímeros (Tabela 5).

15 Em cada caso, os catalisadores da invenção dos exemplos 6 e 7 foram testados, e comparados contra o catalisador comparativo do exemplo 8.

Análise 3: Produção de copolímeros de propileno/etileno com uma proporção de propileno/etileno de aproximadamente 90 e 20 30 (20 g em relação a 60 g de etileno) na presença de hidrogênio.

Dois catalisadores da invenção (exemplos 3, 4 e 7, 8) foram testados contra o catalisador comparativo, (exemplos 11, 12), os resultados sendo apresentados na Tabela 5. Como anteriormente, o catalisador da invenção mostrou aprimoramentos significativos em relação ao catalisador comparativo. Sob as condições-padrão aplicadas para os testes de copolímeros aleatórios e com a utilização do catalisador comparativo, não foi mais possível produzir um 30 polímero! O produto isolado da polimerização era um

material ceroso e pegajoso. Em conseqüência, um catalisador desse tipo não pode ser usado comercialmente. Especificamente para MFR 2.16, os exemplos da invenção 3, 4 e 7, 8 mostram valores de MFR de ainda menos de 10, enquanto a MFR das ceras (como indicado acima, o material não era mais um polímero!) produzidas nos exemplos comparativos 11 e 12 era tão elevada que a MFR estava fora da faixa e não era mensurável. Para o peso molecular, os exemplos da invenção 3, 4 e 7, 8 ainda mostram valores acima de 230 kg/mol, o que dá pleno acesso aos campos de aplicação como, por exemplo, películas altamente transparentes, fibras e moldagem por injeção altamente transparente. É ainda mais surpreendente que os exemplos da invenção mostraram esses aprimoramentos dramáticos em propriedades do produto em níveis de produtividade bem maiores. Os exemplos da invenção 3 e 7, nos quais 20 g de etileno foram usados na polimerização, mostram um aumento de 93% e 34% da produtividade em relação ao valor diretamente comparável do exemplo 11 e dos exemplos da invenção 4 e 8, nos quais 60 g de etileno foram usados, mostram um aumento de 74% e 61% da produtividade em relação ao valor diretamente comparável do exemplo 12.

Embora a descrição acima contenha muitas especificidades, essas especificidades não devem ser consideradas como limitações da invenção, mas meramente como modalidades preferidas desta. Aqueles habilitados na técnica anteverão muitas outras modalidades dentro do escopo e espírito das reivindicações, como definidos pelas reivindicações em anexo.

Tabela 3: Produção de homopolímero de propilenos sem o uso de hidrogênio

Ex. de polim.	Catal do ex.	H2 (mg)	C3 (g)	C2 (g)	Catal. [mg]	Temp. de polim. [°C]	Tempo de polim. [min]	Rend. [g]	Produtividade [g de polím./g de catalis. * hora]	Tm [°C]	MFR [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	XS [% do peso]
1	6	-	1830	-	68	65	60	119	1750	147	0,2	817	2,3	1,4
5	7	-	1838	-	110	65	60	132	1200	147	0,01	1420	2,4	1,4
9	8	-	1836	-	60	65	60	62	1033	144	fora da faixa mensurável	73	2,6	n.d.

Tabela 4: Produção de homopolímeros de propileno com o uso de hidrogênio

Ex. de polim.	Catal do ex.	H2 (mg)	C3 (g)	C2 (g)	Catal. [mg]	Temp. de polim. [°C]	Tempo de polim. [min]	Rend. [g]	Produtividade [g de polím./g de catalis. * hora]	Tm [°C]	MFR 2.16 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	XS [% do peso]
1	6	-	1830	-	68	65	60	119	1750	147	0,2	817	2,3	1,4
5	7	-	1838	-	110	65	60	132	1200	147	0,01	1420	2,4	1,4
9	8	-	1836	-	60	65	60	62	1033	144	fora da faixa mensurável	73	2,6	n.d.

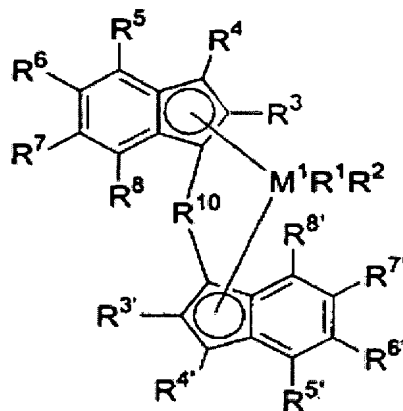
2	6	50	1834	-	52	65	60	692	13300	149	16,3	207	2,3	1,1
6	7	50	1834	-	56	65	60	532	9500	148	3,3	330	2,5	1,1
10	8	50	1832	-	58	65	60	412	7100	146	fora da faixa mensurável	19	2,7	n.d

Tabela 5: Produção de copolímeros de propileno/etileno com uma proporção de propileno/etileno de aproximadamente 90 e 30 (20 g em relação a 60 g de etileno) na presença de hidrogênio

Ex. de polim.	Catal do ex.	H2 (mg)	C3 (g)	C2 (g)	Catal. (mg)	Temp. de polim. [°C]	Tempo de polim. [min]	Rend. [g]	Produtividade [g de polim./g de catalis. * hora]	Tm [°C]	MFR [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	xs [% do peso]
3	6	10	1836	20	75	65	60	210	2800	2,2	135	8,5	289	2,0 1,4
4	6	10	1767	60	75	65	60	233	3100	5,2	113	10,0	237	2,2 1,6
7	7	10	1756	20	60	65	60	117	1950	2,5	130	5,9	309	2,7 1,4
8	7	10	1780	60	60	65	60	172	2870	5,5	111	7,9	295	2,5 1,7
11	8	10	1820	20	62	65	60	90	1450	Material ceroso pegajoso				
12	8	10	1824	60	60	65	60	107	1780	Material ceroso pegajoso				

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de catalisador caracterizada por compreender um composto de metaceno que possui fórmula 1:



Fórmula 1

em que:

M^1 é um metal dos Grupos 4 - 6 da Tabela Periódica dos Elementos,

R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo OH, um átomo de halogênio ou um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono e R^1 e R^2 podem formar um ou mais sistemas em anel.

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode opcionalmente ser halogenado e/ou pode conter um ou mais

heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, o referido grupo hidrocarboneto sendo selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono e um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

R^4 e $\text{R}^{4'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, o referido grupo hidrocarboneto sendo selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6

a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um átomo de halogênio e um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

R^5 , $\text{R}^{5'}$, R^8 e $\text{R}^{8'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquenilaril de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo sililaril substituído ou não substituído, ou um grupo (alquil)(silil)aril e, opcionalmente, pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P,

R^6 , $\text{R}^{6'}$, R^7 e $\text{R}^{7'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, a halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode opcionalmente ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, em que o grupo hidrocarboneto é selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca

possui de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo fluoralquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a
 5 cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilsilil substituído ou não substituído, um grupo alquil(aril)silil,
 10 um grupo arilsilil ou um grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, ou em que R^{40} e R^{41} , juntos com os átomos que os conectam, podem formar um ou mais sistemas cíclicos,

x é um número inteiro de 1 a 18,

15 M^{12} é silício, germânio ou estanho, e

R^{10} também pode ligar duas unidades da fórmula 1 entre elas.

2. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que:

20 M^1 é um metal do Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos,

R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono ou um átomo de halogênio, ou R^1 e R^2 , juntos, podem formar um ou mais sistemas em anel,
 25

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear
 30 cíclico ou ramificado que pode opcionalmente ser halogenado

e/ou pode opcionalmente conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, em que o grupo hidrocarboneto é selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 15 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 10 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 6 átomos de carbono e um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 10 átomos de carbono,

R^4 e $R^{4'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, ou um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que pode opcionalmente ser halogenado e/ou pode opcionalmente conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P,

R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, e pode opcionalmente conter um ou mais heteroátomos selecionados de B, Al, O, S, N, P, F, Cl e Br,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, ou um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de B, Al,

O, S, N e P,

R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ ou $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto de 1 a 5 cerca de 30 átomos de carbono, em particular um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a cerca de 14 átomos de carbono ou um grupo alquilaril de 7 a cerca de 14 átomos de carbono.

10 3. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que:

M^1 é zircônio,

R^1 e R^2 são idênticos e são metil, cloro ou fenolato,

15 R^3 e $R^{3'}$ são idênticos e são um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado selecionado de metil, etil, n-propil, i-propil, ciclopropil, n-butil, t-butil, t-butil-metil, butil, s-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-decil, ciclopropil-metil, ciclopentil, ciclopentil-metil, ciclohexil, ciclohexil-metil, (1-20 adamantil)metil, (2-adamantil)metil, benzil, feniletal e fenil-propil,

R^4 e $R^{4'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio,

25 R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, selecionado de fenil, 1-naftil, 2-naftil, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono que pode opcionalmente conter um ou mais heteroátomos selecionados de B, Al, O, S, N, P, F, Cl e Br, o grupo alquilaril sendo 30 selecionado de 4-metil-fenil, 4-etil-fenil, 4-i-propil-

fenil, 4-t-butil-fenil, 3,5-dimetilfenil, 3,5-di-t-butil-4-metóxi-fenil e 2,3,4,5,6-pentafluorfenil,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio,

5 a unidade em ponte R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$ ou $R^{40}R^{41}Ge=$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, ciclopentil, ciclopentadienil, ciclohexil, fenil, naftil, benzil ou 3,3,3-trifluorpropil.

10 4. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que,

M^1 é zircônio,

R^1 e R^2 são idênticos e são metil ou cloro,

15 R^3 e $R^{3'}$ são idênticos e são, cada um, metil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-decil, ciclohexil-metil, t-butil-metil, (1-adamantil)metil, (2-adamantil)metil, benzil, fenetil ou fenil-propil,

R^4 e $R^{4'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio,

20 R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos e são, cada um, fenil, 1-naftil, 2-naftil, 4-metil-fenil, 4-etil-fenil, 4-i-propil-fenil, 4-t-butil-fenil, 3,5-dimetilfenil, 3,5-di-t-butil-4-metóxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorfenil,

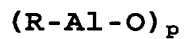
25 R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio

a unidade em ponte R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$ ou $R^{40}R^{41}Ge=$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, ciclopentil, ciclopentadienil, ciclohexil, fenil, naftil, benzil ou 3,3,3-trifluorpropil.

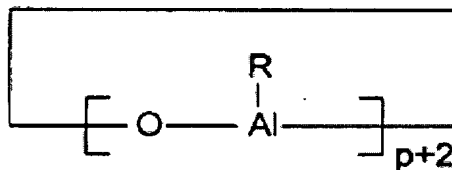
30

5. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada ainda por incluir um aluminoxano, um ácido de Lewis ou um composto iônico capaz de converter o composto de metalloceno em um composto catiônico.

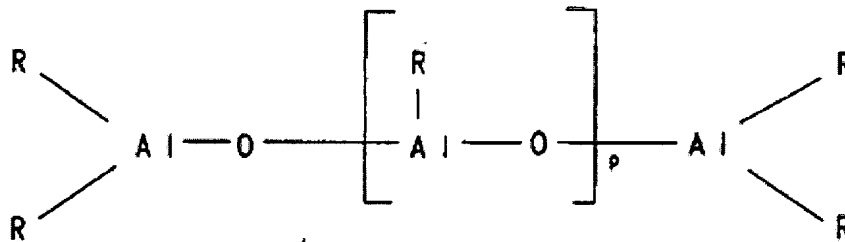
6. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o aluminoxano é um composto que possui a fórmula geral selecionada de uma das fórmulas 6, 7, 8 ou 9:



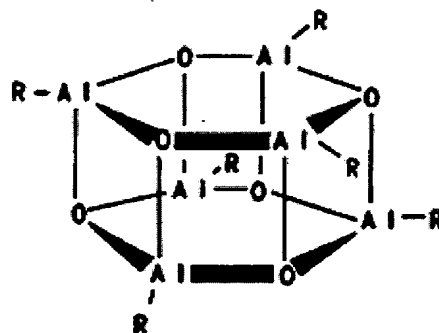
Fórmula 6



Fórmula 7



Fórmula 8

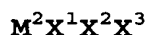


Fórmula 9

em que os radicais R nas fórmulas (6), (7), (8) e (9)

podem ser idênticos ou diferentes e são, cada um, grupo alquil de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 18 átomos de carbono, benzil ou hidrogênio, e p é um número inteiro de 2 a 50.

5 7. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o ácido de Lewis é um composto que possui a fórmula 10:



Fórmula 10

10 em que:

M^2 é B, Al ou Ga, e

15 X^1 , X^2 e X^3 são iguais ou diferentes, e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, alquilaril, arilalquil, haloalquil ou haloaril, cada um tendo de 1 a 10 átomos de carbono no radical alquil e de 6-20 átomos de carbono no radical aril ou flúor, cloro, bromo ou iodo.

20 8. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o ácido de Lewis compreende um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em trimetil-alumínio, trietil-alumínio, triisobutil-alumínio, tributil-alumínio, trifluorborano, trifenilborano, tris(4-fluorfenil)borano, tris(3,5-
25 difluorfenil)borano, tris(4-fluormetilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorfenil)borano, tris(penta-fluorfenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetilfenil)borano, tris(3,5-difluorfenil)borano e tris(3,4,5-trifluorfenil)borano.

30 9. Composição de catalisador, de acordo com a

reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o composto iônico compreende um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em:

- trietilamônio-tetra(fenil)borato,
- 5 tributilamônio-tetra(fenil)borato,
- trimetilamônio-tetra(tolil)borato,
- tributilamônio-tetra(tolil)borato,
- tributilamônio-tetra(pentafluorfenil)borato,
- tributilamônio-tetra(pentafluorfenil)aluminato,
- 10 tripropilamônio-tetra(dimetilfenil)borato,
- tributilamônio-tetra(trifluormetilfenil)borato,
- tributilamônio-tetra(4-fluorfenil)borato,
- N,N-dimetilciclohexilamônio-tetrakis(pentafluorfenil)
borato,
- 15 N,N-dimetilbenzilamônio-tetrakis(pentafluorfenil)
borato,
- N,N-dimetilanilíniotetra(fenil)borato,
- N,N-dietilanilíniotetra(fenil)borato,
- N,N-dimetilanilíniotetrakis(pentafluorfenil)borato,
- 20 N,N-dimetilanilíniotetrakis(pentafluorfenil)aluminato,
- di(propil)amônio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
- di(ciclohexil)amônio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
- trifenilfosfônio-tetrakis(fenil)borato,
- trietilfosfônio-tetrakis(fenil)borato,
- 25 difenilfosfônio-tetrakis(fenil)borato,
- tri(metilfenil)fosfônio-tetrakis(fenil)borato,
- tri(dimetilfenil)fosfônio-tetrakis(fenil)borato,
- trifenilcarbênio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
- trifenilcarbênio-tetrakis(pentafluorfenil)aluminato,
- 30 trifenilcarbênio-tetrakis(fenil)aluminato,

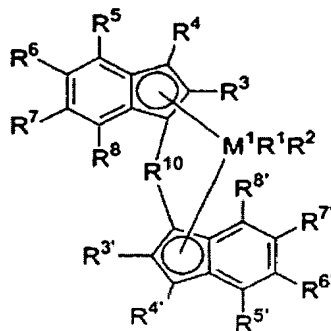
ferrocenotetrakis(pentafluorfenil)borato e
ferrocenotetrakis(pentafluorfenil)aluminato.

10. Composição de catalisador, de acordo com a
reivindicação 5, caracterizada ainda por incluir um suporte
5 sólido poroso particulado.

11. Composição de catalisador, de acordo com a
reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o suporte
sólido poroso particulado compreende pelo menos um material
selecionado do grupo que consiste em dióxido de silício,
10 óxido de alumínio, aluminossilicatos, zeolitas, MgO, ZrO₂,
TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂O, K₂O, LiO₂, óxidos de Al/Si,
óxidos de Mg/Al, óxidos de Al/Mg/Si, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃,
MgCl₂, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂ e Al(NO₃)₃,
polietileno, polipropileno, polibuteno, poliestireno,
15 poliestireno entrecruzado com divinilbenzeno, cloreto de
polivinila, copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno,
poliamida, polimetacrilato, policarbonato, poliéster,
poliacetal e álcool polivinílico.

12. Método para a polimerização de olefina,
20 caracterizado por compreender o contato de uma ou mais
olefinas, cada uma possuindo de 2 a cerca de 20 átomos de
carbono, sob condições de reação de polimerização de
olefina com um sistema catalisador que inclui um componente
de metalloceno em ponte que possui a fórmula geral 1,

25



30

Fórmula 1

em que:

M^1 é um metal dos Grupos 4 - 6 da Tabela Periódica dos Elementos,

R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo OH, um átomo de halogênio ou um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono e R^1 e R^2 podem formar um ou mais sistemas em anel.

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode opcionalmente ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, o referido grupo hidrocarboneto sendo selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo

alquênil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono e um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

5 R^4 e $R^{4'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, o referido grupo

10 hidrocarboneto sendo selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquênil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquilarilalquênil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um

15 grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca

20 de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquênil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um átomo de halogênio e um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

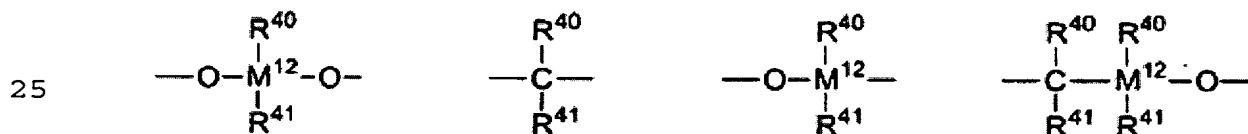
25 R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquênilaril de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo sililaril substituído ou não substituído,

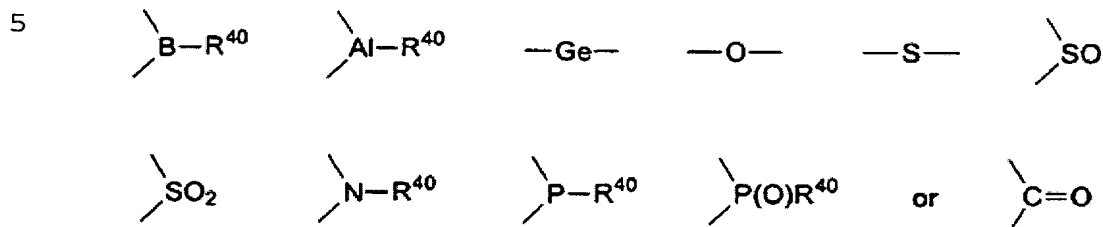
30 ou um grupo (alquil)(silil)aril e, opcionalmente, pode ser

halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, a halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode 5 opcionalmente ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, em que o grupo hidrocarboneto é selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil 10 de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril 15 de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um átomo de halogênio e um grupo 20 NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

R^{10} é um grupo em ponte, em que R^{10} é selecionado de:





10 em que:

R^{40} e R^{41} , mesmo quando abrigam o mesmo índice, podem ser idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto que pode opcionalmente ser halogenado ou que pode conter

15 heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, em que o grupo hidrocarboneto é selecionado de um grupo alquil que possui de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo fluoralquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1

20 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilsilil

25 substituído ou não substituído, um grupo alquil(aril)silil, um grupo arilsilil e um grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, ou em que R^{40} e R^{41} , juntos com os átomos que os conectam, podem formar um ou mais sistemas cíclicos,

30 x é um número inteiro de 1 a 18,

M^{12} é silício, germânio ou estanho, e R^{10} também pode ligar duas unidades da fórmula 1 entre elas.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que:

M^1 é um metal do Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos,

R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono ou um átomo de halogênio, ou R^1 e R^2 , juntos, podem formar um ou mais sistemas em anel,

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode opcionalmente ser halogenado e/ou pode opcionalmente conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, em que o grupo hidrocarboneto é selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquilalquênil de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilarilalquênil de 9 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 15 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 10 átomos de carbono, um grupo alquênil de 2 a cerca de 6 átomos de carbono e um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo

alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 10 átomos de carbono,

R^4 e $R^{4'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio ou um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que pode opcionalmente ser halogenado e/ou pode opcionalmente conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P,

R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, e pode opcionalmente conter um ou mais heteroátomos selecionados de B, Al, O, S, N, P, F, Cl e Br,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, ou um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de B, Al, O, S, N e P,

R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ ou $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto de 1 a cerca de 40 átomos de carbono selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a cerca de 14 átomos de carbono e um grupo alquilaril de 7 a cerca de 14 átomos de carbono,

14. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que:

M^1 é zircônio,

R^1 e R^2 são idênticos e são metil, cloro ou fenolato,

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos e são um grupo hidrocarboneto

linear cíclico ou ramificado selecionado de metil, etil, n-propil, i-propil, ciclopropil, n-butil, t-butil, t-butil-metil, butil, s-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-decil, ciclopropil-metil, ciclopentil, 5 ciclopentil-metil, ciclohexil, ciclohexil-metil, (1-adamantil)metil, (2-adamantil)metil, benzil, feniletal ou fenil-propil,

R^4 e $R^{4'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio,

10 R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, selecionado de fenil, 1-naftil, 2-naftil, ou um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono que pode opcionalmente conter um ou mais heteroátomos selecionados de B, Al, O, S, N, P, 15 F, Cl e Br, o grupo alquilaril sendo selecionado de 4-metil-fenil, 4-etil-fenil, 4-i-propil-fenil, 4-t-butil-fenil, 3,5-dimetilfenil, 3,5-di-t-butil-4-metóxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorfenil,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo 20 de hidrogênio,

a unidade em ponte R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$ ou $R^{40}R^{41}Ge=$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, ciclopentil, ciclopentadienil, 25 ciclohexil, fenil, naftil, benzil ou 3,3,3-trifluorpropil.

15. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que:

M^1 é zircônio,

R^1 e R^2 são idênticos e são metil ou cloro,

30 R^3 e $R^{3'}$ são idênticos e são, cada um, metil, n-

heptil, n-octil, n-nonil, n-decil, ciclohexil-metil, t-butil-metil, (1-adamantil)metil, (2-adamantil)metil, benzil, fenetil ou fenil-propil,

5 R^4 e $R^{4'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio,

R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos e são, cada um, fenil, 1-naftil, 2-naftil, 4-metil-fenil, 4-etil-fenil, 4-i-propil-fenil, dimetilfenil, 3,5-di-t-butil-4-metóxi-fenil, 2,3,4,5,6-pentafluorfenil,

10 R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos e são, cada um, um átomo de hidrogênio

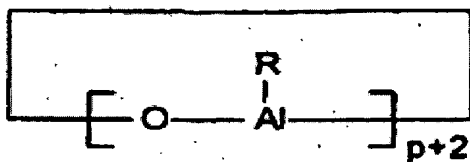
a unidade em ponte R^{10} é $R^{40}R^{41}Si=$ ou $R^{40}R^{41}Ge=$, em que R^{40} e R^{41} são idênticos ou diferentes e são metil, etil, propil, butil; pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, 15 undecil, dodecil, ciclopentil, ciclopentadienil, ciclohexil, fenil, naftil, benzil ou 3,3,3-trifluorpropil.

16. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o sistema catalisador ainda inclui um aluminoxano, um ácido de Lewis ou um composto 20 iônico capaz de converter o composto de metalloceno em um composto catiônico.

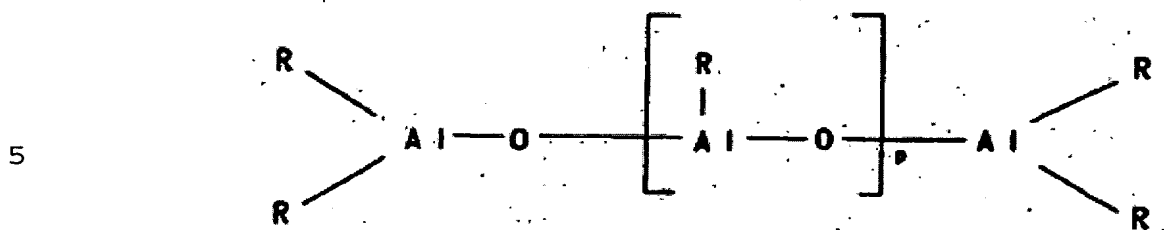
17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o aluminoxano é um composto que possui a fórmula geral selecionada de uma das fórmulas 25 6, 7, 8 ou 9:



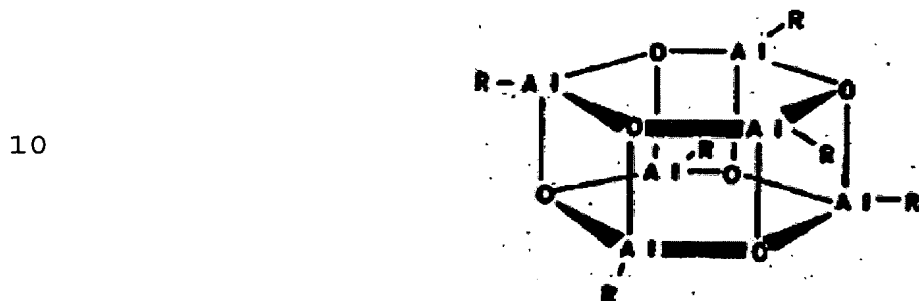
Fórmula 6



Fórmula 7



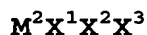
Fórmula 8



Fórmula 9

15 em que os radicais R nas fórmulas (6), (7), (8) e (9) podem ser idênticos ou diferentes e são, cada um, a um grupo alquil de 1 a cerca de 6 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 18 átomos de carbono, benzil ou hidrogênio e p é um número inteiro de 2 a 50.

20 18. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o ácido de Lewis é um composto que possui a fórmula 10:



Fórmula 10

25 em que:

M^2 é B, Al ou Ga, e

X^1 , X^2 e X^3 são iguais ou diferentes, e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 15 átomos de carbono, alquilaril, arilalquil, haloalquil ou haloaril,

30

cada um tendo de 1 a 10 átomos de carbono no radical alquil e de 6-20 átomos de carbono no radical aril ou flúor, cloro, bromo ou iodo.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o ácido de Lewis compreende um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em trimetil-alumínio, trietil-alumínio, triisobutil-alumínio, tributil-alumínio, trifluorborano, trifenilborano, tris(4-fluorfenil)borano, tris(3,5-difluorfenil)borano, tris(4-fluormetilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorfenil)borano, tris(penta-fluorfenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorfenil)borano e tris(3,4,5-trifluorfenil)borano.

20. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o composto iônico compreende um ou mais composto selecionados do grupo que consiste em:

trietilamôniotetra(fenil)borato,
 tributilamôniotetra(fenil)borato,
 trimetilamôniotetra(tolil)borato,
 tributilamôniotetra(tolil)borato,
 tributilamôniotetra(pentafluorfenil)borato,
 tributilamôniotetra(pentafluorfenil)aluminato,
 tripropilamôniotetra(dimetilfenil)borato,
 tributilamôniotetra(trifluormetilfenil)borato,
 tributilamôniotetra(4-fluorfenil)borato,
 N,N-dimetilciclohexilamônio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
 N,N-dimetilbenzilamônio-tetrakis(pentafluorfenil)borato,
 N,N-dimetilanilíniotetra(fenil)borato,

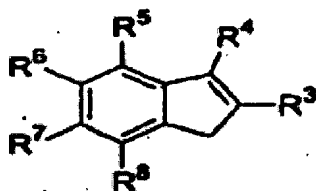
N,N-dietilanilíniotetra (fenil) borato,
 N,N-dimetilanilíniotetrakis (pentafluorfenil) borato,
 N,N-dimetilanilínio-tetrakis (pentafluorfenil)
 aluminato,
 5 di (propil) amônio-tetrakis (pentafluorfenil) borato,
 di (ciclohexilamônio-tetrakis (pentafluorfenil) borato,
 trifenilfosfônio-tetrakis (fenil) borato,
 trietilfosfônio-tetrakis (fenil) borato,
 difenilfosfônio-tetrakis (fenil) borato,
 10 tri (metilfenil) fosfônio-tetrakis (fenil) borato,
 tri (dimetilfenil) fosfônio-tetrakis (fenil) borato,
 trifenilcarbênio-tetrakis (pentafluorfenil) borato,
 trifenilcarbênio-tetrakis (pentafluorfenil) aluminato,
 trifenilcarbênio-tetrakis (fenil) aluminato,
 15 ferrocênio-tetrakis (pentafluorfenil) borato e
 ferroceno-tetrakis (pentafluorfenil) aluminato.

21. Método, de acordo com a reivindicação 12,
caracterizado pelo fato de que uma ou mais olefinas incluem
 propileno e/ou etileno.

20 22. Método, de acordo com a reivindicação 21,
caracterizado pelo fato de que uma ou mais olefinas ainda
 incluem um ou mais de 1-buteno, hexeno, 1,4-butadieno,
 norbornadieno, etilidonenorborneno ou etilnorbornadieno.

23. Método para a preparação de um metalloceno em
 25 ponte, caracterizado por compreender:

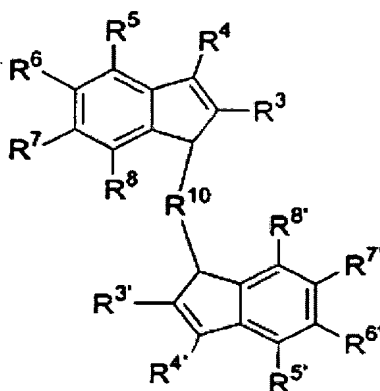
a) o fornecimento de um composto que possui a fórmula
 1a



Fórmula 1a

b) reação do composto de fórmula 1a com uma base sob condições de reação suficientes para se obter desprotonação do composto que possui fórmula 1a;

c) reação do composto desprotonado da etapa (b) com um
5 composto que possui a fórmula $M^{12}R^{40}R^{41}X_2$, em que M^{12} é silício, germânio ou estanho, R^{40} e R^{41} , mesmo quando abrigam o mesmo índice, podem ser idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto que pode opcionalmente ser halogenado ou que
10 pode conter heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, em que o grupo hidrocarboneto é selecionado de um grupo alquil que possui de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo fluoralquil de 1 a cerca de 10 átomos de
15 carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de
20 carbono, um grupo alquilsilil substituído ou não substituído, um grupo alquil(aril)silil, um grupo arilsilil e um grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, ou em que R^{40} e R^{41} , juntos com os átomos que os conectam, podem formar um ou mais sistemas cíclicos, e X is
25 a halogênio ou outro grupo abandonador como, por exemplo, triflato, tosilato ou mesilato, para fornecer um composto que possui a fórmula 1b



Fórmula 1b

5

em que:

10

15

20

25

30

R^3 e $R^{3'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode opcionalmente ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, o referido grupo hidrocarboneto sendo selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono e um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

R^4 e $R^{4'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio ou um grupo hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, o referido grupo hidrocarboneto sendo selecionado de um grupo alquil de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquenil de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilarilalquenil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um átomo de halogênio e um grupo NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14 átomos de carbono,

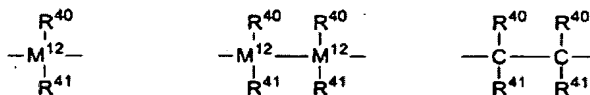
R^5 , $R^{5'}$, R^8 e $R^{8'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquenilaril de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo sililaril substituído ou não substituído, ou um grupo (alquil)(silil)aril e, opcionalmente, pode ser halogenado e/ou pode conter um ou mais heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P,

R^6 , $R^{6'}$, R^7 e $R^{7'}$ são idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, a halogênio ou um grupo

hidrocarboneto linear cíclico ou ramificado que pode
 opcionalmente ser halogenado e/ou pode conter um ou mais
 heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, em que
 o grupo hidrocarboneto é selecionado de um grupo alquil de
 1 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilalquênil
 de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo alquilaril
 de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo
 alquilarilalquênil de 9 a cerca de 40 átomos de carbono, um
 grupo arilalquil de 7 a 20 átomos de carbono, um grupo
 alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo aril
 de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo heteroaril
 de 3 a cerca de 20 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6
 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo sililóxi de cerca
 de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo alquênil de 2 a cerca
 de 10 átomos de carbono, um átomo de halogênio e um grupo
 NR_2^{32} , em que R^{32} é um grupo alquil de 1 a cerca de 10
 átomos de carbono ou um grupo aril de 6 a cerca de 14
 átomos de carbono,

R^{10} é um grupo em ponte, em que R^{10} é selecionado de:

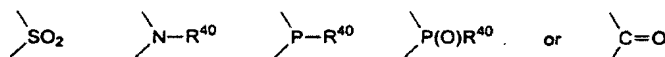
20



25



30



em que:

R^{40} e R^{41} , mesmo quando abrigam o mesmo índice, podem ser idênticos ou diferentes e são, cada um, um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto que pode
5 opcionalmente ser halogenado ou que pode conter heteroátomos selecionados de Si, B, Al, O, S, N e P, em que o grupo hidrocarboneto é selecionado de um grupo alquil que possui de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, um grupo aril de 6 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo fluoralquil
10 de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alcóxi de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilóxi de 6 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo alquenil de 2 a cerca de 10 átomos de carbono, um grupo arilalquil de 7 a cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilaril de 7 a
15 cerca de 40 átomos de carbono, um grupo alquilsilil substituído ou não substituído, um grupo alquil(aril)silil, um grupo arilsilil e um grupo arilalquenil de 8 a cerca de 40 átomos de carbono, ou em que R^{40} e R^{41} , juntos com os átomos que os conectam, podem formar um ou mais sistemas
20 cíclicos,

x é um número inteiro de 1 a 18,

M^{12} é silício, germânio ou estanho, e

R^{10} também pode ligar duas unidades da fórmula 1 entre elas;

25 d) reação do composto da fórmula 1b com uma base sob condições suficientes para se obter desprotonação dupla do composto da fórmula 1b; e

e) reação do composto desprotonado duplo da etapa (d) com um composto que possui a fórmula M^1Cl_4 , em que M^1 é
30 zircônio, titânio ou háfnio, para fornecer um composto de

metaloceno em ponte de isômero racêmico substancialmente 100% puro como sintetizado.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a base é n-butil lítio.

5 25. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que as etapas (b) e (d) de desprotonação são realizadas em uma temperatura de -70°C a cerca de 80°C.

10 26. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que M¹² é silício e M¹ é zircônio.

15 27. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto de metaloceno que possui fórmula 1 é selecionado do grupo que consiste em:

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-difenil-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-difenil-indenil)zircônio,

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-difenil-indenil)zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-difenil-indenil)zircônio,

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-difenil-indenil)zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-difenil-indenil)zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-difenil-indenil)zircônio,

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-

difenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-*n*-hexil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-*n*-heptil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-*t*-butil-metil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2,4,7-trifenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-difenil-indenil) zircônio,

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-

metil-fenil)-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)

metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil)-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(4-metil-fenil)-indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-

(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil)-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(4-t-butil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(3,5-

dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butyl-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butyl-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butyl-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)metil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butyl-metil-4,7-

bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil)-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(3,5-dimetil-fenil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-(1-naftil)-indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-

(1-naftil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

5 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil) metil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

15 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil) -4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

25 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(1-naftil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,7-bis-(9-antraceni) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,7-bis-(9-antraceni) -indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-propil-4,7-bis-

(9-antracênil) -indenil) zircônio;

~~Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-i-propil-4,7-bis-~~
(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4,7-bis-
5 (9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-s-butil-4,7-bis-
(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-4,7-bis-
(9-antracênil) -indenil) zircônio;

10 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-pentil-4,7-bis-
(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-hexil-4,7-bis-
(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-n-heptil-4,7-bis-
15 (9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopropilmetil-
4,7-bis-(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclobutilmetil-
4,7-bis-(9-antracênil) -indenil) zircônio;

20 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclopentilmetil-
4,7-bis-(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-ciclohexilmetil-
4,7-bis-(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-cicloheptilmetil-
25 4,7-bis-(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-adamantil)
metil-4,7-bis-(9-antracênil) -indenil) zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-t-butil-metil-4,7-
bis-(9-antracênil) -indenil) zircônio;

30 Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-(1-furil) -4,7-bis-

(9-antracenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-benzil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenetil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)zircônio;

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilpropil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)zircônio; e,

Dicloreto de dimetilsilanodiilbis(2-fenilbutil-4,7-bis-(9-antracenil)-indenil)zircônio.

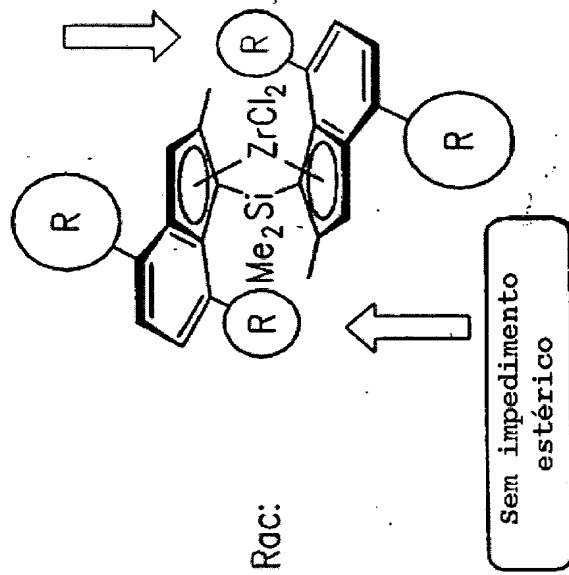
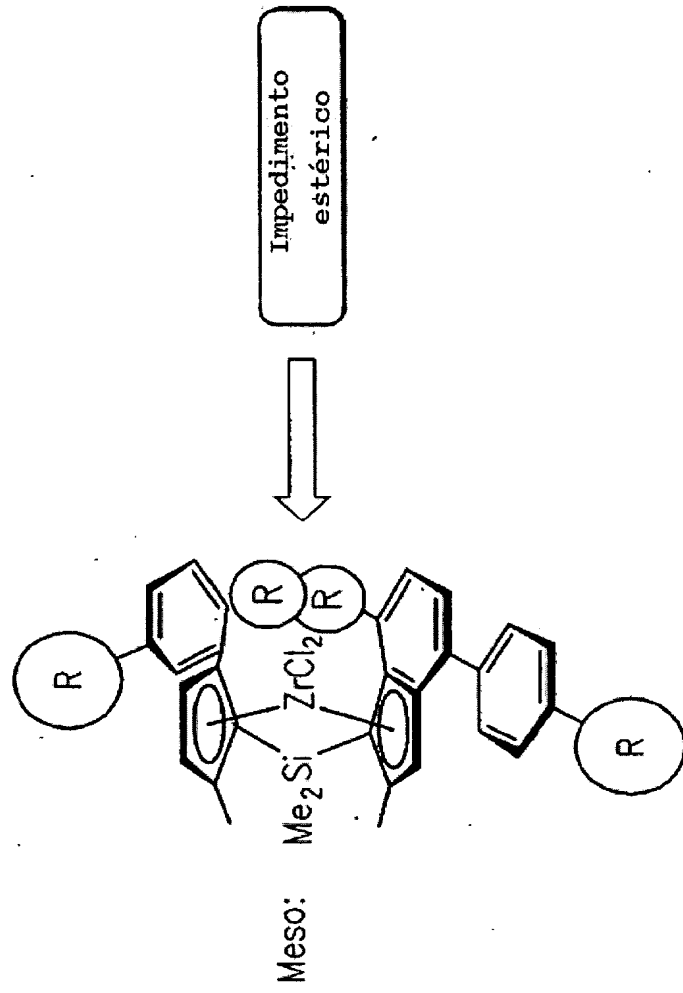
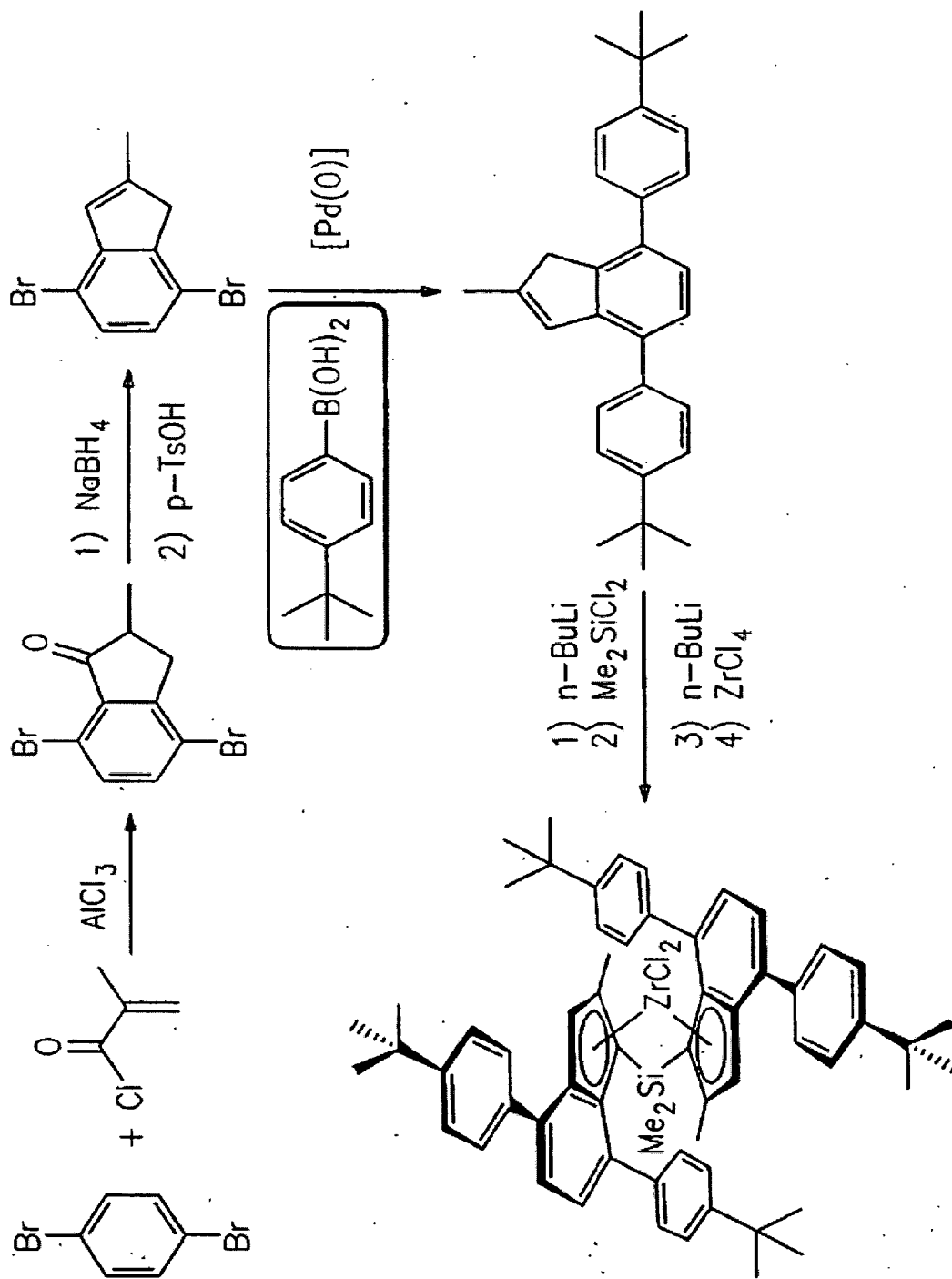


FIG. 1



Complexo racêmico puro

FIG. 2

RESUMO

SÍNTESE RACEMO-SELETIVA DE COMPOSTOS DE ANSA-METALOCENO,
COMPOSTOS DE ANSA-METALOCENO, CATALISADORES QUE OS
COMPREENDEM, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLÍMERO DE
5 OLEFINA COM O USO DOS CATALISADORES E HOMO- E COPOLÍMEROS
DE OLEFINA

Um composto de metalloceno com as posições 4 e 7 na
porção indenil que possui grandes substituintes aromáticos
é preparado de acordo com um método que produz
10 substancialmente 100 por cento de isômero racêmico.
Vantajosamente, catalisadores de polimerização que incluem
o metalloceno da invenção fornecem resultados de
polimerização de olefina superiores.