



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

**(11) BR 112016014175-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 19/12/2014

**(45) Data de Concessão:** 22/06/2021

---

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

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

**(30) Prioridade Unionista:** 02/06/2014 EP 14170829.7; 20/12/2013 EP 13199165.5.

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

**(72) Inventor(es):** MARTIN ALEXANDER ZUIDEVELD; AURORA ALEXANDRA BATINAS-GEURTS.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2014078796 de 19/12/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/091982 de 25/06/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 17/06/2016

**(57) Resumo:** SISTEMA CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE UMA OLEFINA. A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um sistema catalisador apropriado para polimerização de olefina onde o doador de elétrons externo é n-propil trietóxi silano, e um sistema catalisador obtido ou obtenível através do dito processo. A invenção também se refere a um processo para preparação de uma poliolefina usando o dito sistema catalisador. A invenção ainda refere-se a uma poliolefina, em particular polipropileno, obtenível através de um tal processo, e artigos conformados fabricados a partir de um tal polímero. Os polímeros produzidos usando o sistema catalisador exibem baixos voláteis e por isso têm um reduzido impacto ambiental e sobre a saúde.

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

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um sistema catalisador apropriado para polimerização de olefina, o dito sistema catalisador compreendendo um doador externo. A invenção ainda refere-se a um sistema catalisador obtido ou obténível através do dito processo. A invenção também se refere a um processo para preparação de uma poliolefina usando o dito sistema catalisador e a uma poliolefina obtida ou obténível através de um tal sistema. A invenção também se refere a um polímero baseado em propileno. Em adição, a invenção refere-se a um artigo conformado a partir da dita poliolefina.

[002] Sistemas catalisadores e seus componentes que são apropriados para preparação de uma poliolefina são genericamente conhecidos. Um tipo de tais catalisadores são genericamente referidos como catalisadores de Ziegler-Natta. O termo "Ziegler-Natta" é conhecido na técnica e tipicamente refere-se a sistemas catalisadores compreendendo um composto catalisador sólido contendo metal de transição (também tipicamente referido como um pró-catalisador); um composto organo metálico (também tipicamente referido como um co-catalisador) e opcionalmente um ou mais compostos doadores de elétrons (por exemplo, doadores de elétrons externos).

[003] O composto catalisador sólido contendo metal de transição compreende um haleto de metal de transição (por exemplo, haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônio ou haleto de vanádio) suportado sobre um composto metal ou metaloide (por exemplo, um composto de magnésio ou um composto de sílica). Um resumo de tais tipos de catalisadores é, por exemplo, dado por T.

Pullukat e R. Hoff em Catal. Rev. - Sci. Eng. 41, vol. 3 e 4, 389-438, 1999. A preparação de um tal pró-catalisador é, por exemplo, mostrada em WO96/32427 A1.

[004] WO2013/124063 mostra um composto dicarbonato e seu uso como doador interno. WO01/23441 mostra um processo para a preparação de um componente catalisador para a polimerização de olefinas. WO 2011/106497 mostra éster de amida halogenada e seu uso como doadores internos. US 5 567 665 mostra um componente alcóxido de magnésio desviado - forma para polimerização de olefina. WO 2011/106500 mostra ésteres de amida e seu uso como doadores internos. EP 0 799 839 mostra a preparação de um homopolímero de propileno através de conversão térmica com radiação em um reator de leito fluidizado de estágios múltiplos. EP 1 717 269 mostra homo- ou copolímeros de alfa olefina tendo uma certa relação entre MFR e o teor de oligômero. JP 2008 106889 mostra um produto moldado por injeção de polipropileno.

[005] Poliolefinas são conhecidas emitirem voláteis. A fração volátil de um polímero está associada com o teor de oligômeros com um peso molecular relativamente baixo, o assim chamado teor de oligômero. A emissão de voláteis eventualmente pode conduzir a deterioração de propriedades de materiais. Também, as emissões são associadas com riscos ambientais e riscos de saúde.

[006] Portanto, há uma necessidade em andamento na indústria para redução de fração de voláteis em polímeros.

[007] É um objetivo da invenção prover um aperfeiçoado sistema catalisador para a polimerização de olefinas e um processo para preparação de um tal sistema.

[008] É ainda um objetivo da presente invenção prover um pró-catalisador que mostre melhor desempenho, quando usado em um sistema catalisador para a polimerização de olefinas, especialmente

com relação a redução de uma fração volátil no produto polímero.

[009] Um ou mais dos objetos mencionados anteriormente da presente invenção são obtidos através dos vários aspectos da presente invenção onde n-propil trietóxi silano (nPTES) é usado como um doador de elétrons externo.

[0010] Foi surpreendentemente verificado pelos presentes inventores que um sistema catalisador tendo o doador externo de acordo com a presente invenção mostra uma menor emissão.

[0011] Em um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um sistema catalisador apropriado para polimerização de olefina, o dito processo compreendendo as etapas de:

[0012] provimento de um suporte baseado em magnésio;

[0013] opcionalmente ativação de dito suporte baseado em magnésio;

[0014] contato de dito suporte baseado em magnésio com espécies catalíticas do tipo Ziegler-Natta, e opcionalmente um ou mais doadores de elétrons internos para render um pró-catalisador, e

[0015] contato do dito pró-catalisador com um co-catalisador e pelo menos um doador externo;

[0016] onde o pelo menos um doador de elétrons externo é um composto tendo uma estrutura de acordo com a Fórmula IV:  $(R^{92})Si(OR^{93})_3$ , onde, os grupos  $R^{92}$  e  $R^{93}$  são cada um independentemente um alquila linear, ramificado ou cíclico, substituído ou não-substituído tendo entre 1 e 10 átomos de carbono, preferivelmente um alquila linear não substituído tendo entre 1 e 8 átomos de carbono onde  $R^{92}$  é n-propila e  $R^{93}$  é etila, sendo n-propil trietóxi silano (nPTES).

[0017] Em uma concretização do dito primeiro aspecto, o processo compreende as etapas de i) preparação de um suporte baseado em

magnésio através de aquecimento de um composto de magnésio carbonatado da fórmula  $MgR'R''xCO_2$  onde  $R'$  é um grupo alcóxido ou arilóxido,  $R''$  é um grupo alcóxido, grupo arilóxido ou halogênio, e  $x$  tem um valor entre cerca de 0,1 e 2,0 para uma temperatura acima de 100°C por um período de tempo suficiente para causar completa perda de  $CO_2$ ; ii) contato de produto resultante com um haleto de titânio tetravalente como as espécies catalíticas tipo Ziegler-Natta na presença de um halo hidrocarboneto e um doador de elétrons interno; e iii) contato de produto resultante halogenado com um haleto de titânio tetravalente; e contato de produto assim obtido com nPTES como o doador externo.

[0018] Em uma outra concretização do dito aspecto, o processo compreende a etapa de preparação de um suporte baseado em magnésio através de halogenação de um composto de magnésio da fórmula  $MgR'R''$ , onde  $R'$  e  $R''$  são grupos alcóxido contendo de 1 a 8 átomos de carbono, com tetracloreto de titânio, na presença de (1) um halo hidrocarboneto aromático contendo de 6 a 12 átomos de carbono e de 1 a 2 átomos de halogênio e (2) um éster de ácido policarboxílico derivado de um álcool monoídrico ramificado ou não ramificado contendo de 1 a 12 átomos de carbono, e um composto aromático monocíclico ou policíclico contendo de 8 a 20 átomos de carbono e dois grupos carboxila que são ligados a átomos de carbono orto da estrutura de anel e contato de produto assim obtido com nPTES como o doador externo.

[0019] Em uma outra concretização do dito aspecto, o processo compreende as etapas de preparação de suporte baseado em magnésio através de formação de uma solução de uma espécie contendo magnésio a partir de um carbonato de magnésio ou um carboxilato de magnésio, precipitação de partículas sólidas a partir de tal solução contendo magnésio através de tratamento com um haleto de metal de transição e um organo silano tendo uma fórmula:  $R_n$

$\text{SiR}'_4$ "n, onde  $n = 0$  a  $4$  e onde  $R$  é hidrogênio ou um radical alquila, um haloalquila ou arila contendo um a cerca de dez átomos de carbono ou um radical halo silila ou haloalquil silila contendo um a cerca de oito átomos de carbono, e  $R'$  é  $\text{OR}$  ou um halogênio, e reprecipitação de tais partículas sólidas a partir de uma mistura contendo um éter cíclico e contato de produto assim obtido com  $n\text{PTES}$  como o doador externo.

[0020] Em uma outra concretização do dito aspecto, o processo compreende as etapas de:

[0021] A) provimento de dito pró-catalisador obtenível via um processo compreendendo as etapas de:

[0022] i) contato de um composto  $\text{R}^4_z\text{MgX}^{4-z}$  com um composto silano contendo alcoxi- ou ariloxi- para render um primeiro produto de reação intermediário, sendo um sólido  $\text{Mg}(\text{OR}^1)_x\text{X}^{1-z-x}$ , onde:  $\text{R}^4$  é o mesmo como  $\text{R}^1$  sendo um grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico selecionado independentemente de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações; onde o dito grupo hidrocarbila pode estar substituído ou não substituído, pode conter um ou mais hetero átomos e preferivelmente tem entre 1 e 20 átomos de carbono;  $\text{X}^4$  e  $\text{X}^1$  são cada um independentemente selecionados do grupo consistindo em fluoreto ( $\text{F}^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), brometo ( $\text{Br}^-$ ) ou iodeto ( $\text{I}^-$ ), preferivelmente cloreto;  $z$  está em uma faixa de maior que 0 e menor que 2, sendo  $0 < z < 2$ ;

[0023] ii) opcionalmente contatando o  $\text{Mg}(\text{OR}^1)_x\text{X}^{2-x}$  sólido obtido na etapa i) com pelo menos um composto ativante selecionado do grupo formado por doadores de elétrons ativantes e compostos de alcóxido de metal de fórmula  $\text{M}^1(\text{OR}^2)_v(\text{OR}^3)_w$  ou  $\text{M}^2(\text{OR}^2)_{v-w}(\text{R}^3)_w$ , para obter um segundo produto intermediário; onde  $\text{M}^1$  é um metal selecionado do grupo consistindo em Ti, Zr, Hf, Al ou Si;  $\text{M}^2$  é um metal sendo Si;  $v$  é a valência de  $\text{M}^1$  ou  $\text{M}^2$ ;  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  são cada um grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico selecionado

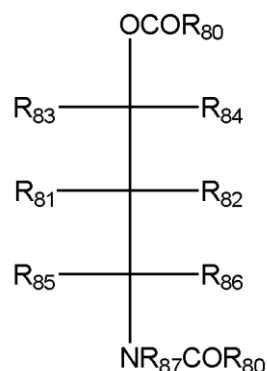
independentemente de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações; onde o dito grupo hidrocarbila pode estar substituído ou não substituído, pode conter um ou mais heteroátomos, e preferivelmente tem entre 1 e 20 átomos de carbono;

[0024] iii) contato de primeiro ou segundo produto de reação intermediário, obtido respectivamente em etapa i) ou ii), com um composto Ti contendo halogênio, obtido respectivamente em etapa i) ou ii), com um composto Ti contendo halogênio e opcionalmente um doador de elétrons interno para obter o dito pró-catalisador;

[0025] B) contato de dito pró-catalisador com um co-catalisador e pelo menos um doador de elétrons externo sendo nPTES.

[0026] Em uma outra concretização de dito aspecto, o processo é essencialmente livre de ftalato.

[0027] Em uma outra concretização do dito aspecto, o doador interno é selecionado de amino benzoatos representados pela fórmula (XI):



Fórmula XI

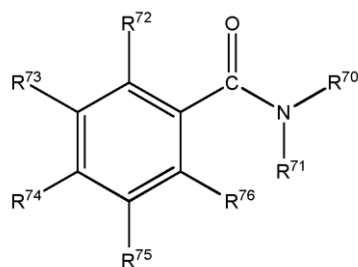
onde:

[0028]  $\text{R}^{80}$ ,  $\text{R}^{81}$ ,  $\text{R}^{82}$ ,  $\text{R}^{83}$ ,  $\text{R}^{84}$ ,  $\text{R}^{85}$ , e  $\text{R}^{86}$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio,  $\text{C}_{1-10}$  alquila reto ou ramificado;  $\text{C}_{3-10}$  ciclo alquila;  $\text{C}_{6-10}$  arila; e  $\text{C}_{7-10}$  alcarila e aralquila; onde  $\text{R}^{81}$  e  $\text{R}^{82}$  são, cada, um átomo de hidrogênio e  $\text{R}^{83}$ ,  $\text{R}^{84}$ ,  $\text{R}^{85}$  e  $\text{R}^{86}$  são selecionados independentemente de um grupo consistindo em um grupo  $\text{C}_{1-10}$  alquila reto e ramificado;  $\text{C}_{3-10}$  ciclo

alquila; C<sub>6-10</sub> arila; e C<sub>7-10</sub> alcarila e aralquila, preferivelmente de um grupo C<sub>1-10</sub> alquila reto ou ramificado e mais preferivelmente de metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila; onde quando um de R<sup>83</sup> e R<sup>84</sup> e R<sup>86</sup> tem pelo menos um átomo de carbono, então o outro de R<sup>83</sup> e R<sup>84</sup> e de R<sup>85</sup> e R<sup>86</sup> é cada um átomo de hidrogênio; onde R<sup>87</sup> é selecionado de um grupo consistindo em hidrogênio, um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, benzila, benzila substituído, e halo fenila; e onde R<sup>80</sup> é selecionado do grupo consistindo em C<sub>6-10</sub> arila; e C<sub>7-10</sub> alcarila e aralquila; preferivelmente, R<sup>80</sup> é um grupo fenila, benzila, naftila, o-tolila, p-tolila ou anisol substituído ou não substituído, e mais preferivelmente R<sup>80</sup> é fenila.

[0029] Em uma outra concretização do dito aspecto, o doador de elétrons interno é selecionado do grupo consistindo em benzoato de 4-[benzoil (metil) amino] pentan-2-ila; dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metil amino) heptan-3-ol; benzoato de 4-[benzoil (etil) amino] pentan-2-ila, bis-(4-metoxi) benzoato de 4-(metil amino) pentan-2-ila; 1-fenil butil benzoato de 3-[benzoil (ciclo hexil) amino]; 3-[benzoil (propano-2-il) amino]-1-fenil butila; 4-[benzoil (metil) amino]-1,1,1-triflúor pentan-2-ila; dibenzoato de 3-(metil amino)-1,3-difenil propano-1-il; dibenzoato de 3-(metil) amino propano-1-ol; dibenzoato de 3-(metil) amino-2,2-dimetil propano-1-ol, e bis-(4-metoxi) benzoato de 4-(metil amino) pentan-2-ila.

[0030] Ainda em uma outra concretização do dito aspecto, o doador de elétrons interno é ativado por um ativador, preferivelmente onde o ativador é uma benzamida de acordo com fórmula X,



Fórmula X



onde: R<sup>70</sup> e R<sup>71</sup> são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio ou um alquila, preferivelmente um alquila mais preferivelmente tendo entre 1 e 6 átomos de carbono; R<sup>72</sup>, R<sup>73</sup>, R<sup>74</sup>, R<sup>75</sup>, R<sup>76</sup> são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio, um heteroátomo tal como um haleto, ou um grupo hidrocarbila selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações, onde preferivelmente o ativador é N,N-dimetil benzamida, onde preferivelmente a benzamida de acordo com fórmula X está presente no pró-catalisador em uma quantidade de 0,1 a 4% em peso como determinado usando HPLC, por exemplo, de 0,1 a 3,5% em peso, por exemplo, de 0,1 a 3% em peso, por exemplo, de 0,1 a 2,5% em peso, por exemplo, de 0,1 a 2,0% em peso, por exemplo, de 0,1 a 1,5% em peso.

[0031] Em um segundo aspecto, a presente invenção refere-se a um sistema catalisador obtido ou obtenível através do processo aqui descrito.

[0032] Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para preparação de uma poliolefina através de contato de pelo menos uma olefina, preferivelmente polipropileno ou uma mistura de propileno e etileno com o sistema catalisador como aqui descrito.

[0033] Ainda em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a uma poliolefina obtida ou obtenível através do processo como aqui descrito.

[0034] Ainda em um outro aspecto, a invenção refere-se a um polímero baseado em propileno, tal como homopolímero de propileno ou copolímero de propileno - olefina.

[0035] Ainda em um outro aspecto, a invenção refere-se a um copolímero de propileno - etileno, por exemplo, tendoum teor de etileno baseado em copolímero de propileno - etileno na faixa de 1 a

10% em peso, preferivelmente na faixa de 1 a 8, mais preferivelmente na faixa de 1 a 5% em peso.

[0036] Ainda em um outro aspecto, a invenção refere-se a copolímeros de propileno heterofásicos.

[0037] Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a polímeros baseados em propileno tendo um índice de fluxo de fusão na faixa de 30 a 1000, por exemplo, de 40 a 500 como determinado de acordo com ISO 1133:2005 a 230°C com carga de 2,16 kg.

[0038] Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a polímeros baseados em propileno tendo uma razão do teor de oligômero em ppm para o log (índice de fluxo de fusão) de menos que 1650, por exemplo, de menos que 1550. O teor de oligômero é medido usando o processo como mostrado na descrição.

[0039] Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a polímeros baseados em propileno tendo em log (MFR) = 2,1, um teor de oligômero de menos que 1850 ppm, onde isto é determinado através de concretização de uma linha de calibração do teor de oligômero do polímero versus o log (MFR), onde o polímero da linha de calibração é produzido usando um catalisador Ziegler Natta e o mesmo doador externo.

[0040] Ainda em um outro aspecto, a invenção refere-se a um polímero baseado em propileno, tal como homopolímero de propileno ou copolímero de propileno - olefina, por exemplo, copolímero de propileno - etileno, por exemplo, tendo um teor de etileno baseado em copolímero de propileno - etileno na faixa de 1 a 10% em peso, por exemplo, na faixa de 1 a 8, por exemplo, na faixa de 1 a 5% em peso; ou copolímeros de propileno heterofásicos,

[0041] - tendo um índice de fluxo de fusão na faixa de 30 a 1000, por exemplo, de 40 a 500 como determinado de acordo com o método discutido acima;

[0042] - uma razão do teor de oligômero em ppm para o log (índice de fluxo de fusão) de menos que 1650, por exemplo, de menos que 1550, onde o teor de oligômero é medido de acordo com o processo discutido abaixo.

[0043] Em um outro aspecto, a invenção refere-se a um artigo conformado compreendendo a poliolefina como aqui descrita. Estes aspectos e concretizações serão descritos em mais detalhes abaixo.

[0044] O pró-catalisador da presente invenção exibe excelente rendimento em preparação de catalisador, e quando usado na preparação de poliolefinas, em particular para polipropileno e copolímeros de polipropileno / etileno. Em adição, o sistema catalisador de acordo com a presente invenção produz poliolefinas com uma reduzida fração volátil quando comparado a sistemas catalisadores conhecidos. As poliolefinas preparadas usando o sistema catalisador como aqui descrito, assim como produtos conformados fabricados a partir das mesmas por isso têm diminuídos riscos à saúde e ambientais comparadas a poliolefinas preparadas usando sistemas catalisadores conhecidos. As poliolefinas também mostram uma menor deterioração de material com o tempo comparadas a poliolefinas similares preparadas usando um diferente sistema catalisador.

#### Definições

[0045] As seguintes definições são usadas na presente descrição e reivindicações para definir a matéria objeto estabelecida. Outros termos não citados abaixo são pretendidos terem o significado genericamente aceito no campo.

[0046] "Catalisador Ziegler-Natta" como usado na presente descrição significa: um composto catalisador sólido contendo metal de transição compreende um haleto de metal de transição selecionado de haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônio,

e haleto de vanádio, suportado sobre um composto de metal ou metalóide (por exemplo, um composto magnésio ou um composto de sílica).

[0047] "Espécies catalíticas Ziegler-Natta" ou "espécies catalíticas" como usados na presente descrição significam: uma espécie contendo metal de transição compreende um haleto de metal de transição selecionado de haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônio, e haleto de vanádio.

[0048] "Doador interno" ou "doador de elétrons interno" ou "ID" como usados na presente descrição significam: um composto doador de elétrons contendo um ou mais átomos de oxigênio (O) e/ou nitrogênio (N). Este ID é usado como um reagente na preparação de um pró-catalisador sólido. Um doador interno é comumente descrito na técnica anterior para a preparação de um sistema catalisador Ziegler-Natta para polimerização de olefinas; isto é, através de contato de um suporte contendo magnésio com um composto de Ti contendo halogênio e um doador interno.

[0049] "Doador externo" ou "doador de elétrons externo" ou "ED" como usado na presente descrição significa: um composto doador de elétrons usado como um reagente na polimerização de olefinas. Um ED é um composto independente do pró-catalisador. Ele não é adicionado durante formação de pró-catalisador. Ele contém pelo menos um grupo funcional que é capaz de doar pelo menos um par de elétrons para um átomo de metal. O ED pode influenciar propriedades de catalisador, seus exemplos não limitantes são afetando a estereo seletividade do sistema catalisador em polimerização de olefinas tendo 3 ou mais átomos de carbono, sensibilidade de hidrogênio, sensibilidade de etileno, randomicidade de incorporação de comonômero e produtividade de catalisador.

[0050] "Ativador" como usado na presente descrição significa: um

composto doando elétrons contendo um ou mais átomos de oxigênio (O) e/ou nitrogênio (N) que é usado durante a síntese do pró-catalisador antes de ou simultâneo com a adição de um doador interno.

[0051] "Composto de ativação" como usado na presente descrição significa: um composto usado para ativar o suporte sólido antes de contato do mesmo com as espécies catalíticas.

[0052] "Modificador" ou "modificador metal de transição ou de Grupo 13" como usado na presente descrição significa: um modificador metal compreendendo um metal selecionado dos metais de Grupo 13 da Tabela Periódica IUPAC de elementos e metais de transição. Onde na descrição os termos modificador metal ou modificador baseado em metal são usados, modificador metal de transição ou de Grupo 13 é pretendido.

[0053] "Pró-catalisador" e "componente catalisador" como usados na presente descrição têm o mesmo significado: um componente de uma composição catalisadora compreendendo genericamente um suporte sólido, uma espécie catalítica contendo metal de transição e opcionalmente um ou mais doadores internos.

[0054] "Haleto" como usado na presente descrição significa: um íon selecionado do grupo de: fluoreto (F<sup>-</sup>), cloreto (Cl<sup>-</sup>), brometo (Br<sup>-</sup>) ou iodeto (I<sup>-</sup>).

[0055] "Halogênio" como usado na presente descrição significa: um átomo selecionado do grupo de: flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) ou iodo (I).

[0056] "Heteroátomo" como usado na presente descrição significa: um átomo outro que não carbono ou hidrogênio. Entretanto, como aqui usado - a menos que de outro modo especificado, tal como abaixo - quando "um ou mais heteroátomos" é usado, um ou mais dos seguintes é pretendido: F, Cl, Br, I, N, O, P, B, S ou Si.

[0057] "Heteroátomo selecionado do grupo 13, 14, 15, 16 ou 17 da Tabela Periódica dos elementos de IUPAC" como usado na presente descrição significa: um heteroátomo selecionado de B, Al, Ga, In, Tl [Grupo 13], Si, Ge, Sn, Pb [Grupo 14], N, P, As, Sb, Bi [Grupo 15], O, S, Se, Te, Po [Grupo 16], F, Cl, Br, I, At [Grupo 17].

[0058] "Hidrocarbila" como usado na presente descrição significa: é um substituinte contendo átomos de hidrogênio e carbono, ou radical alifático linear, ramificado ou cíclico saturado ou insaturado, tal como alquila, alquenila, alcadienila, e alquinila; radical alicíclico, tal como ciclo alquila, ciclo alcadienila, ciclo alquenila; radical aromático, tal como radical aromático monocíclico ou policíclico, assim como suas combinações, como alcarila e aralquila.

[0059] "Hidrocarbila substituída" como usado na presente descrição significa: é um grupo hidrocarbila que é substituído com um ou mais grupos substituintes não hidrocarbila. Um exemplo não limitante de um substituinte não hidrocarbila é um heteroátomo. Exemplos são grupos alcóxi carbonila (viz. Carboxilato). Quando na presente descrição é usado "hidrocarbila" ele também pode ser "hidrocarbila substituído", a menos que estabelecido de outra maneira.

[0060] "Alquila" como usado na presente descrição significa: um grupo alquila sendo um grupo funcional ou cadeia lateral consistindo em átomos de carbono e hidrogênio tendo somente ligações simples. Um grupo alquila pode ser reto ou ramificado e pode ser substituído ou não substituído. Ele pode ou não conter heteroátomos, tais como oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), silício (Si) ou enxofre (S). Um grupo alquila também encerra grupos aralquila onde um ou mais átomos de hidrogênio sobre o grupo alquila foram substituídos por grupos arila.

[0061] "Arila" como usado na presente descrição significa: um grupo arila sendo um grupo funcional ou cadeia lateral derivada de um

anel aromático. Um grupo arila pode ser não substituído ou substituído com grupos hidrocarbila retos ou ramificados. Ele pode ou não conter heteroátomos, tais como oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), silício (Si) ou enxofre (S). Um grupo arila também inclui grupos alcarila onde um ou mais átomos de hidrogênio sobre o anel aromático foram substituídos pelos grupos alquila.

[0062] "Alcóxido" ou "alcóxi" como usado na presente descrição significa: um grupo funcional ou cadeia lateral obtido de um alquil álcool. Ele consiste em um alquila ligado a um átomo de oxigênio carregado negativamente.

[0063] "Arilóxido" ou "arilóxi" ou "fenóxido" como usado na presente descrição significa: um grupo funcional ou cadeia lateral obtida de um aril álcool. Ele consiste em um arila ligado a um átomo de oxigênio carregado negativamente.

[0064] "Reagente de Grignard" ou "composto de Grignard" como usado na presente descrição significa: um composto ou uma mistura de compostos de fórmula  $R^4_zMgX^{4-2z}$  ( $R^4$ ,  $z$ , e  $X^4$  são como definidos abaixo) ou pode ser um complexo tendo mais cachos Mg, por exemplo,  $R_4Mg_3Cl_2$ .

[0065] "Polímero" como usado na presente descrição significa: um composto químico compreendendo unidades estruturais de repetição, onde as unidades estruturais são monômeros.

[0066] "Olefina" como usado na presente descrição significa: um alqueno.

[0067] "Polímero baseado em olefina" ou "poliolefina" como usado na presente descrição significa: um polímero de um ou mais alquenos.

[0068] "Polímero baseado em propileno" como usado na presente descrição significa: um polímero de propileno e opcionalmente um comonômero.

[0069] "Polipropileno" como usado na presente descrição significa:

um polímero de propileno.

[0070] "Copolímero" como usado na presente descrição significa: um polímero preparado a partir de dois ou mais monômeros diferentes

[0071] "Monômero" como usado na presente descrição significa: um composto químico que pode sofrer polimerização.

[0072] "Termoplástico" como usado na presente descrição significa: capaz de amolecer ou fundir quando aquecido e de endurecer novamente quando resfriado.

[0073] "Composição de polímero" como usado na presente descrição significa: uma mistura de dois ou mais polímeros ou de um ou mais polímeros e um ou mais aditivos.

[0074] " $M_w$ " e " $M_n$ " no contexto da presente invenção significa a razão do peso molecular ponderal médio  $M_w$  e o peso molecular numérico médio  $M_n$  de uma amostra, como medido de acordo com ASTM D6474-12.

[0075] "PDI" no contexto da presente invenção significa a razão do peso molecular ponderal médio  $M_w$  e o peso molecular numérico médio  $M_n$  de uma amostra, como medidos de acordo com ASTM D6474-12. Como aqui usados, os termos "PDI" e "índice de polidispersividade" são intercambiáveis.

[0076] "MWD" no contexto da presente invenção significa distribuição do peso molecular de uma amostra, como representada pela razão do peso molecular ponderal médio  $M_w$  e o peso molecular numérico médio  $M_n$  de uma amostra como medidos por ASTM D6474-12. Como aqui usados, os termos "MWD" e "distribuição de peso molecular" são intercambiáveis.

[0077] "XS" como usado na presente descrição significa: a fração solúvel em xileno em termos de porcentagem de polímero que não precipita com resfriamento de uma solução de polímero em xileno, a dita solução de polímero tendo sido submetida a condições de refluxo,



abaixo de temperatura de refluxo, que iguala a temperatura de ebulição de xileno, a 25°C. XS é medida de acordo com ASTM D5492-10. Como aqui usado, o termo "XS" e "fração solúvel em xileno" são intercambiáveis.

[0078] "Condições de polimerização" como usado na presente descrição significa: parâmetros de temperatura e pressão dentro de um reator de polimerização apropriados para promoção de polimerização entre a composição de catalisador e uma olefina para formar o desejado polímero. Estas condições dependem do tipo de polimerização usada.

[0079] "Taxa de produção" ou "rendimento" como usado na presente descrição significa: a quantidade de quilogramas de polímero produzida por grama de composição de catalisador consumido no reator de polimerização por hora, a menos que estabelecido de outra maneira.

[0080] "MFR" como usado na presente descrição significa a taxa de fluxo de massa de fusão como medida de acordo com ISO 1133:2005, a 230°C sob uma carga de 2,16 kg. Como aqui usados, os termos "MFR", "taxa de fluxo de fusão" e "taxa de fluxo de massa de fusão" são intercambiáveis.

[0081] A menos que estabelecido de outra maneira, quando é estabelecido que qualquer grupo R é "independentemente selecionado de" isto significa que quando vários dos mesmos grupos R estão presentes em uma molécula eles podem ter o mesmo significado ou eles podem não ter o mesmo significado. Por exemplo, para o composto R<sub>2</sub>M, onde R é independentemente selecionado de etila ou metila, ambos grupos R podem ser etila, ambos grupos R podem ser metila ou um grupo R pode ser etila e o outro grupo R pode ser metila.

[0082] A presente invenção é descrita abaixo em mais detalhes. Todas as concretizações descritas com relação a um aspecto da

invenção também são aplicáveis aos outros aspectos da invenção, a menos que estabelecido de outra maneira.

[0083] Como estabelecido acima, o doador externo nPTES de acordo com a presente invenção mostra um resultado melhor com relação a emissão, em outras palavras tem uma menor emissão.

[0084] Os presentes inventores observaram que o desempenho de catalisador foi aperfeiçoado através de medição de quantidade de voláteis na poliolefina, e comparando esta com poliolefinas preparadas através de outros sistemas catalisadores tendo uma taxa de fluxo de fusão comparável (MFR). Polímeros tendo uma taxa de fluxo de fusão relativamente alta têm um maior teor de voláteis comparados a polímeros tendo um baixo fluxo.

[0085] Em particular, nPTES como doador externo resulta em materiais com menor teor de oligômero comparados a materiais com similares valores de MFR, fabricados usando outros doadores. Em particular, homopolímeros de polipropileno tendo menores emissões podem ser produzidos usando o sistema catalisador como aqui descrito.

[0086] Uma das funções do composto doador externo é afetar a seletividade estéreo do sistema catalisador em polimerização de olefinas tendo três ou mais átomos de carbono. Por isso ele também pode ser referido como um agente de controle de seletividade.

[0087] Misturas de doadores externos podem estar presentes e podem incluir de cerca de 0,1 mol % a cerca de 99,9 moles % de um primeiro doador externo, nPTES, e de cerca de 99,9 moles % a cerca de 0,1 mol % de tanto um segundo ou o adicional doador externo alcóxi silano mostrado abaixo. Além disso, misturas de nPTES com outros doadores externos podem ser usadas. Em uma concretização, nPTES é o único doador externo usado.

[0088] A razão molar de alumínio/doador externo no sistema

catalisador de polimerização preferivelmente está entre 0,1 e 200; mais preferivelmente entre 1 e 100. Em um catalisador baseado em Ti, a razão molar de Si/Ti no sistema catalisador pode variar de 0,1 para 40, preferivelmente 0,1 para 20, mesmo mais preferivelmente de 1 para 20 e mais preferivelmente de 2 para 10.

[0089] Alquil óxi alcóxi silanos de acordo com a Fórmula IV podem ser usados como doadores externos adicionais. nPTES, o primeiro doador externo também é de acordo com a Fórmula IV.



[0090] Os grupos  $R^{92}$  e  $R^{93}$  são, cada um independentemente, um alquila tendo entre 1 e 10 átomos de carbono. O dito grupo alquila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo alquila pode estar substituído ou não substituído. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 2 e 4 átomos de carbono. Preferivelmente, todos os três grupos  $R^{93}$  são idênticos. Preferivelmente  $R^{93}$  é metila ou etila. Preferivelmente  $R^{92}$  é etila ou propila, mais preferivelmente n-propila.

[0091] Típicos doadores externos conhecidos na técnica (por exemplo, como mostrado em documentos WO2006/056338A1, EP1838741B1, US6395670B1, EP398698A1, WO96/32426A) são compostos organo silício tendo a fórmula genérica  $Si(OR^a)_{4-n}R^b_n$ , onde n pode ser de 0 até 2, e cada  $R^a$  e  $R^b$ , independentemente, representa um grupo alquila ou arila, opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos, por exemplo, O, N, S ou P, com, por exemplo, 1-20 átomos de carbono; tal como n-propil trimetóxi silano (nPTMS), n-propil trietóxi silano (nPEMS), di-isobutil dimetóxi silano (DiBDMS), t-butil isopropil dimetóxi silano (tBiPDMS), ciclo hexil metil dimetóxi silano (CHMDMS), dicitlopentil dimetóxi silano (DCPDMS) ou di-isopropil dimetóxi silano (DiPDMS). Estes também podem ser usados

como segundo doador externo, em adição a nPTES.

[0092] A presente invenção está relacionada a um sistema catalisador do tipo Ziegler-Natta. Um pró-catalisador tipo Ziegler-Natta para uso em um sistema catalisador tipo Ziegler-Natta genericamente compreendendo um suporte sólido, uma espécie catalítica contendo metal de transição e opcionalmente um ou mais doadores internos. A presente invenção, além disso, refere-se a um sistema catalisador compreendendo um pró-catalisador tipo Ziegler-Natta, um cocatalisador e nPTES como o doador de elétrons externo. O termo "Ziegler-Natta" é conhecido na técnica. O composto catalisador sólido contendo metal de transição compreende um haleto de metade transição (por exemplo, haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônio, haleto de vanádio) suportado sobre um composto metal ou metalóide (por exemplo, um composto de magnésio ou um composto de sílica).

[0093] Específicos exemplos de vários tipos de catalisador Ziegler-Natta como mostrados abaixo.

[0094] Preferivelmente, a presente invenção está relacionada a um assim chamado catalisador TiNo. Ele é um catalisador haleto de titânio baseado em magnésio opcionalmente compreendendo um ou mais doadores internos. Pró-catalisador III dos exemplos especifica o processo para preparar um pró-catalisador TiNO.

[0095] EP 1 273 595 de Borealis Technology mostra um processo para produção de um pró-catalisador de polimerização de olefina na forma de partículas tendo uma faixa de tamanho predeterminada, o dito processo compreendendo: preparação de uma solução de um complexo de um metal de Grupo IIa e um doador de elétrons através de reação de um composto de dito metal como dito doador de elétrons ou um seu precursor em um meio de reação de líquido orgânico; reação de dito complexo, em solução, com pelo menos um composto

de um metal de transição para produzir uma emulsão da fase dispersa a qual contém mais que 50 moles % do metal de Grupo Ila no dito complexo; manutenção de partículas da dita fase dispersa dentro de faixa de tamanho médio de 10 a 200 micrometros através de agitação na presença de um estabilizador de emulsão e solidificação de ditas partículas; e recuperação, lavagem e secagem de ditas partículas para obter o dito pró-catalisador.

[0096] EP 0 019 330 de Dow mostra uma composição catalisadora tipo Ziegler-Natta. A dita composição catalisadora de polimerização de olefina é preparada usando um processo compreendendo: a) um produto de reação de um composto organo alumínio e um doador de elétrons, e b) um componente sólido que foi obtido através de halogenação de um composto de magnésio com a fórmula  $MgR^1R^2$  onde  $R^1$  é um grupo alquila, arila, alcóxido ou óxido de arila e  $R^2$  é um grupo alquila, arila, alcóxido ou óxido de arila ou halogênio, são contatados com um haleto de titânio tetravalente na presença de um halo hidrocarboneto, e contatando o produto halogenado com um composto de titânio tetra valente. Este processo de produção como mostrado em EP 0 019 330 é incorporado por referência.

[0097] Os Exemplos de US 5 093 415 de Dow mostram um processo aperfeiçoado para preparar um pró-catalisador. O dito processo inclui uma reação entre tetracloreto de titânio, ftalato de diisobutila, e dietóxido de magnésio para obter um material sólido. Este material sólido é então feito pasta com tetracloreto de carbono em um solvente e cloreto de ftaloíla é adicionado. A mistura de reação é aquecida para obter um material solido que é novamente feito pasta em um solvente com tetracloreto de titânio. Novamente isto foi aquecido e um sólido coletado. Novamente o sólido foi novamente feito pasta em uma solução de tetracloreto de titânio para obter um catalisador. Os exemplos de US 5 093 415 são incorporados por

referência.

[0098] O exemplo 2 de US 6 825 145 2 de Dow mostra um outro processo aperfeiçoado para preparação de um catalisador. O dito processo inclui uma reação entre tetracloreto de titânio em solução com uma composição precursora - preparada por reação de dietóxido de magnésio, tetraetóxido de titânio, e tetracloreto de titânio, em uma mistura de orto cresol, etanol e cloro benzeno - e benzoato de etila como doador de elétrons. A mistura foi aquecida e um sólido foi recuperado. Ao tetracloreto de titânio sólido, foram adicionados um solvente e cloreto de benzoíla. A mistura foi aquecida para obter um produto sólido. A última etapa foi repetida. O pró-catalisador sólido resultante foi trabalhado para prover um catalisador. O Exemplo 2 de US 6 825 146,2 é incorporado por referência.

[0099] US 4 771 024 mostra a preparação de um catalisador na coluna 10, linha 61 para coluna 11, linha 9. A seção "fabricação de catalisador sobre sílica" é incorporada no presente pedido de patente por referência. O processo compreende combinação de sílica seca com solução de magnésio carbonatada (dietóxido de magnésio em etanol foi borbulhado com CO<sub>2</sub>). O solvente foi evaporado a 85°C. O sólido resultante foi lavado e uma mistura 50:50 de tetracloreto de titânio e cloro benzeno foi adicionada ao solvente junto com benzoato de etila. A mistura foi aquecida para 100°C e líquido filtrado. Novamente TiCl<sub>4</sub> e cloro benzeno foram adicionados, seguidos por aquecimento e filtração. Uma adição final de TiCl<sub>4</sub> e cloro benzeno e cloreto de benzoíla foi realizada, seguida por aquecimento e filtração. Após lavagem o catalisador foi obtido.

[00100] WO03/068828 mostra um processo para preparação de um componente catalisador na página 91 "preparação de componentes catalisadores sólidos" cuja seção é incorporada no presente pedido de patente por referência. Cloreto de magnésio, tolueno, epóxi cloro

propano e fosfato de tributila foram adicionados sob nitrogênio a um reator, seguidos por aquecimento. Então foi adicionado anidrido ftálico. A solução foi resfriada para  $-25^{\circ}\text{C}$  e  $\text{TiCl}_4$  foi adicionado em gotas, seguido por aquecimento. Um doador interno foi adicionado (dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propileno glicol), dibenzoato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propileno glicol, dipropionato de 1,3-difenil-1,3-propileno glicol, ou dipropionato de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propileno glicol e após agitação um sólido foi obtido e lavado. O sólido foi tratado com  $\text{TiCl}_4$  em tolueno duas vezes, seguido por lavagem para obter um componente catalisador.

[00101] US 4 866 022 mostra um componente catalisador compreendendo um produto formado através de: A. formação de uma solução de uma espécie contendo magnésio a partir de um carbonato de magnésio ou um carboxilato de magnésio; B. precipitação de partículas sólidas a partir de tal solução contendo magnésio através de tratamento com um haleto de metal de transição e um organo silano tendo uma fórmula:  $\text{R}_n\text{SiR}'_{4-n}$ , onde  $n = 0$  a  $4$  e onde  $\text{R}$  é hidrogênio ou um radical alquila, haloalquila ou arila contendo um a cerca de dez átomos de carbono ou um radical halo silila ou um radical haloalquil silila contendo um a cerca de oito átomos de carbono, e  $\text{R}'$  é  $\text{OR}$  ou um halogênio; C. reprecipitação de tais partículas sólidas a partir de uma mistura contendo um éter cíclico; e D. tratamento de partículas reprecipitadas com um composto de metal de transição e um doador de elétrons. Este processo para preparação de um catalisador é incorporado no presente pedido de patente por referência.

[00102] O pró-catalisador usado no sistema catalisador de acordo com a presente invenção pode ser produzido através de qualquer processo conhecido na técnica.

[00103] O pró-catalisador também pode ser produzido como mostrado em WO96/324426A; este documento mostra um processo

para a polimerização de propileno usando um catalisador compreendendo um componente catalisador obtido através de um processo onde um composto com fórmula  $Mg(OAlk)_xCl_y$  onde  $x$  é maior que 0 e menor que 2,  $y$  é igual a  $2-x$  e cada Alk, independentemente, representa um grupo alquila, é contatado com um tetra alcóxido de titânio e/ou um álcool na presença de um dispersante inerte para render um produto de reação intermediário e onde o produto de reação intermediário é contatado com tetracloreto de titânio na presença de um doador interno, que é ftalato de di-n-butila (DBP)

[00104] Preferivelmente, o pró-catalisador tipo Ziegler-Natta no sistema catalisador de acordo com a presente invenção é obtido através de um processo como descrito em WO2007/134851 A1. Em Exemplo 1 o processo é mostrado em mais detalhes. O Exemplo I incluindo todos os subexemplos (IA-IE) de WO2007/134851 A1 é incorporado na presente descrição. Mais detalhes sobre as diferentes concretizações são mostrados iniciando na página 3, linha 29 para página 14 linha 29 de WO2007/134851 A1. Estas concretizações são incorporadas por referência na presente descrição. Este processo produz o pró-catalisador TiNo discutido acima.

[00105] Na parte que se segue da descrição as diferentes etapas e fases do processo para preparação de pró-catalisador para uso em um sistema catalisador de acordo com uma concretização da presente invenção serão discutidas.

[00106] O processo para preparação de pró-catalisador para uso em um sistema catalisador de acordo com uma concretização da presente invenção compreende as seguintes fases:

[00107] - Fase A): preparação de um suporte sólido para o pró-catalisador;

[00108] - Fase B): opcionalmente ativação de dito suporte sólido obtido na fase A) usando um ou mais compostos ativantes para obter



um suporte sólido ativado;

[00109] - Fase C): contato de dito suporte sólido obtido em fase A) ou dito suporte sólido ativado em fase B) com uma espécie catalítica onde fase C) compreende um dos seguintes:

[00110] \* contato de dito suporte sólido obtido em fase A) ou dito suporte sólido ativado em fase B) com uma espécie catalítica para obter o dito pró-catalisador; ou

[00111] \* contato de dito suporte sólido obtido em fase A) ou dito suporte sólido ativado em fase B) com uma espécie catalítica e um ou mais doadores internos para obter o dito pró-catalisador; ou

[00112] \* contato de dito suporte sólido obtido em fase A) ou dito suporte sólido ativado em fase B) com uma espécie catalítica e um ou mais doadores internos para obter um produto intermediário; ou

[00113] iv) contato de dito suporte sólido obtido em fase A) ou dito suporte sólido ativado em fase B) com uma espécie catalítica e um ativador para obter um produto intermediário;

[00114] - opcionalmente Fase D: modificação de ditoproduto intermediário obtido na fase C) onde a fase D) compreende o seguinte:

[00115] \* modificação de dito produto intermediário obtido em fase C) com um modificador metal de transição ou de Grupo 13 em caso de um doador interno ter sido usado durante fase C), de modo a obter um pró-catalisador;

[00116] \* modificação de dito produto intermediário obtido em fase C) com um modificador metal de transição ou de Grupo 13 e um ou mais doadores internos em caso de um ativador ter sido usado durante fase C), de modo a obter um pró-catalisador.

[00117] O pró-catalisador assim preparado pode ser usado para preparar um sistema catalisador que pode ser usado em polimerização de olefinas combinado com um doador externo e um cocatalisador.

[00118] As várias etapas usadas para preparar o pró-catalisador para uso em um sistema catalisador de acordo com uma concretização da presente invenção são descritas em mais detalhes abaixo.

Fase A: Preparação de um suporte sólido para o pró-catalisador

[00119] No processo para preparação de pró-catalisador para uso em um sistema catalisador de acordo com uma concretização da presente invenção preferivelmente é usado um suporte contendo magnésio. O dito suporte contendo magnésio é conhecido na técnica como um componente típico de um pró-catalisador Ziegler-Natta. A seguinte descrição explica o processo de preparação de suporte baseado em magnésio. Outros suportes podem ser usados.

[00120] Síntese de suportes contendo magnésio, tais como haletos de magnésio, magnésio alquilas e magnésio arilas, e também compostos alcóxi magnésio e arilóxi magnésio para produção de poliolefina, particularmente produção de polipropilenos são descritos, por exemplo, em US4978648, WO96/32427<sup>a1</sup>, WO01/23441 A1, EP1283 222A1, EP1222 214B1; US5077357; US5556820; US4414132; US 5106806 e US5077357 mas o presente processo não está limitado à exposição nestes documentos.

[00121] Preferivelmente, o processo para preparação de suporte sólido para o pró-catalisador para uso em um sistema catalisador de acordo com uma concretização da presente invenção compreende as seguintes etapas: etapa o) que é opcional e etapa i).

Etapa o) preparação do reagente de Grignard (opcional)

[00122] Um reagente de Grignard,  $R^4_zMgX^{4-2-z}$  usado na etapa i) pode ser preparado através de contato de magnésio metálico com um haleto orgânico  $R^4X^4$ , como descrito em WO 96/32427 A1 e WO01/23441 A1. Todas as formas de magnésio metálico podem ser usadas, mas preferivelmente é feito uso de magnésio metálico

finamente dividido, por exemplo, magnésio pulverizado. Para obter uma rápida reação é preferível aquecer o magnésio sob nitrogênio antes de uso.

[00123]  $R^4$  é um grupo hidrocarbila selecionado independentemente de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alquil arila, ou alcóxi carbonila, onde o dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico, e pode ser substituído ou não substituído; o dito grupo hidrocarbila tendo preferivelmente entre 1 e 20 átomos de carbono ou suas combinações. O grupo  $R^4$  pode conter um ou mais heteroátomos.

[00124]  $X^4$  é selecionado do grupo consistindo em fluoreto ( $F^-$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), brometo ( $Br^-$ ) ou iodeto ( $I^-$ ).

[00125] O valor para  $z$  está em uma faixa de maior que 0 e menor que 2;  $0 < z < 2$ .

[00126] Combinações de dois ou mais haletos orgânicos  $R^4X^4$  também podem ser usadas.

[00127] O magnésio e o haleto orgânico  $R^4X^4$  podem ser reagidos um com outro sem o uso de um dispersante separado; o haleto orgânico  $R^4X^4$  é então usado em excesso.

[00128] O haleto orgânico  $R^4X^4$  e o magnésio também podem ser colocados em contato um com o outro em um dispersante inerte. Exemplos destes dispersantes são: dispersantes alifáticos, alicíclicos ou aromáticos contendo de 4 até 20 átomos de carbono.

[00129] Preferivelmente, nesta etapa o) de preparação de  $R^4_zMgX^{4-2z}$ , também um éter é adicionado à mistura de reação. Exemplos de éteres são: éter dietílico, éter di-isopropílico, éter dibutílico, éter di-isobutílico, éter di-isoamílico, éter dialílico, tetraidrofurano e anisol. Éter dibutílico e/ou éter di-isoamílico são preferivelmente usados. Preferivelmente, é usado um excesso de cloro benzeno como o haleto orgânico  $R^4X^4$ . Assim, o cloro benzeno serve como dispersante assim como haleto orgânico  $R^4X^4$ .

[00130] A razão de haleto / éter atua sobre a atividade do pró-catalisador. A razão em volume de cloro benzeno / éter dibutílico pode, por exemplo, variar entre 75:25 e 35:65, preferivelmente entre 70:30 e 50:50.

[00131] Pequenas quantidades de iodo e/ou haletos de alquila podem ser adicionadas para fazer com que a reação entre o magnésio metálico e o haleto orgânico  $R^4X^4$  proceda em uma maior taxa. Exemplos de haletos de alquila são cloreto de butila, brometo de butila, e 1,2-dibromo etano. Quando o haleto orgânico  $R^4X^4$  é um haleto de alquila, iodo e 1,2-dibromo etano são preferivelmente usados.

[00132] A temperatura de reação para etapa o) de preparação de  $R^4_zMgX^4_{2-z}$  normalmente está entre 20 e 150°C; o tempo de reação está normalmente entre 0,5 a 20 horas. Após a reação para preparação de  $R^4_zMgX^4_{2-z}$  ser completada, o produto de reação dissolvido pode ser separado dos produtos residuais sólidos. A reação pode ser misturada. A velocidade de agitação pode ser determinada por aqueles versados na técnica e deve ser suficiente para agitar os reagentes.

#### Etapa i) reação de um composto de Grignard com um composto silano

[00133] Etapa i): contato de um composto  $R^4_zMgX^4_{2-z}$  - onde  $R^4$ ,  $X^4$ , e  $z$  são como discutidos acima - com um composto silano contendo alcóxi ou arilóxi para render um primeiro produto de reação intermediário. O dito primeiro produto de reação intermediário é um suporte contendo magnésio sólido. Deve ser notado que com "contendo alcóxi ou ariloxi" é pretendido contendo  $OR^1$ . Em outras palavras o dito composto silano contendo alcóxi ou arilóxi compreende pelo menos um grupo  $OR^1$ .  $R^1$  é selecionado do grupo consistindo em um grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila,

aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações; onde o dito grupo hidrocarbila pode estar substituído ou não substituído, pode conter um ou mais heteroátomos e preferivelmente tem de 1 a 20 átomos de carbono.

[00134] Em etapa i) um primeiro produto de reação intermediário é assim preparado através de contato dos seguintes reagentes: \* um reagente de Grignard - sendo um composto ou uma mistura de compostos de fórmula  $R^4_zMgX^{4-2-z}$  e \* um composto silano contendo alcóxi ou arilóxi. Exemplos destes reagentes são mostrados, por exemplo, em WO 96/32427 A1 e WO01/23441 A1.

[00135] O composto  $R^4_zMgX^{4-2-z}$  usado como produto de partida também é referido como um composto de Grignard. Em  $R^4_zMgX^{4-2-z}$ ,  $X^4$  é preferivelmente cloreto ou brometo, mais preferivelmente cloreto.

[00136]  $R^4$  pode ser alquila, arila, aralquila, alcóxido, fenóxido, etc., ou suas misturas. Apropriados exemplos de grupo  $R^4$  são metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, t-butila, hexila, ciclo hexila, octila, fenila, tolila, xilila, mesitila, benzila, fenila, naftila, tienila, indolila. Em uma concretização preferida da invenção,  $R^4$  representa um grupo aromático, por exemplo, um grupo fenila.

[00137] Preferivelmente, como composto de Grignard  $R^4_zMgX^{4-2-z}$  usado na etapa i) um fenil Grignard ou um butil Grignard é usado. A seleção para tanto o fenil Grignard ou o butil Grignard depende dos requisitos.

[00138] Quando um composto de Grignard é usado, um composto de acordo com a fórmula  $R^4_zMgX^{4-2-z}$  é pretendido. Quando fenil Grignard é usado um composto de acordo com a fórmula  $R^4_zMgX^{4-2-z}$  onde  $R^4$  é fenila, por exemplo,  $PhMgCl$ , é pretendido. Quando butil Grignard é usado, um composto de acordo com a fórmula  $R^4_zMgX^{4-2-z}$  onde  $R^4$  é butila, por exemplo,  $BuMgCl$  ou  $n-BuMgCl$ , é pretendido.

[00139] Uma vantagem do uso de fenil Grignard é que ele é mais

ativo que butil Grignard. Preferivelmente, quando butil Grignard é usado, uma etapa de ativação usando um álcool alifático, tal como metanol é realizada de modo a aumentar a atividade. Uma tal etapa de ativação pode não ser requerida com o uso de fenil Grignard. Uma desvantagem do uso de fenil Grignard é que produtos de restos de benzeno podem estar presentes e que ele é mais caro e portanto comercialmente menos interessante.

[00140] Uma vantagem do uso de butil Grignard é que ele é livre de benzeno e é comercialmente mais interessante devido seu menor preço. Uma desvantagem do uso de butil Grignard é que de modo a se ter uma alta atividade, é requerida uma etapa de ativação.

[00141] O processo para preparar o pró-catalisador para uso em uma concretização da presente invenção pode ser realizado usando qualquer composto de Grignard, mas os dois estabelecidos acima são os dois que são mais preferidos.

[00142] No composto de Grignard de fórmula  $R^4_zMgX^{4-2z}$ ,  $z$  é preferivelmente de 0,5 a 1,5.

[00143] O composto  $R^4_zMgX^{4-2z}$  pode ser preparado em uma etapa opcional (etapa o)) que é discutida acima, precedendo a etapa i) ou pode ser obtido a partir de um processo diferente.

[00144] É explicitamente notado que é possível que o composto de Grignard usado na etapa i) alternativamente tenha uma estrutura diferente, por exemplo, pode ser um complexo. Tais complexos já são conhecidos por aqueles versados na técnica; um particular exemplo de tais complexos é  $fenil_4Mg_3Cl_2$ .

[00145] O silano contendo alcóxi- ou arilóxi- usado na etapa i) é preferivelmente um composto ou uma mistura de compostos com a fórmula genérica  $Si(OR^5)_{4-n}R^6_n$ ,

[00146] onde deve ser notado que o grupo  $R^5$  é idêntico ao grupo  $R^1$ . O grupo  $R^1$  origina-se do grupo  $R^5$  durante a síntese do primeiro

produto de reação intermediário.

[00147] R<sup>5</sup> é um grupo hidrocarbila selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais combinações dos mesmos. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos e carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente tendo entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono, tais como, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, t-butila, pentila ou hexila; mais preferivelmente, selecionado de etila e metila.

[00148] R<sup>6</sup> é um grupo hidrocarbila selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente tendo entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono, tais como, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila,

isobutila, t-butila ou ciclopentila.

[00149] O valor para n está na faixa de 0 até 4, preferivelmente n é de 0 até e incluindo 1.

[00150] Exemplos de apropriados compostos silano incluem tetrametóxi silano, tetraetóxi silano, metil trimetóxi silano, metil tributóxi silano, fenil trietóxi silano, dietil difenóxi silano, n-propil trietóxi silano, di-isopropil dimetóxi silano, di-isobutil dimetóxi silano, n-propil trimetóxi silano, ciclo hexil metil dimetóxi silano, dicitlopentil dimetóxi silano, isobutil isopropil dimetóxi silano, fenil ttrimetóxi silano, difenil dimetóxi silano, triflúor propil metil dimetóxi silano, bis(peridro isoquinolino) dimetóxi silano, dicitlo hexil dimetóxi silano, dinorbornil dimetóxi silano, di-(n-propil) dimetóxi silano, di-isopropil dimetóxi silano, di(n-butil) dimetóxi silano e/ou di-isobutil dimetóxi silano.

[00151] Preferivelmente, tetraetóxi silano é usado como composto silano na preparação de composto sólido contendo Mg durante etapa i) no processo de acordo com a presente invenção.

[00152] Preferivelmente, na etapa i) o composto silano e o composto de Grignard são introduzidos simultaneamente para um dispositivo de mistura para resultar em partículas do primeiro produto de reação intermediário tendo morfologia vantajosa. Isto é, por exemplo, descrito em WO 01/23441 A1. Aqui, 'morfologia' não refere-se somente à forma das partículas do composto de Mg sólido e o catalisador fabricado a partir do mesmo, mas também à distribuição de tamanho de partícula (também caracterizada como extensão, viz. Um indicador para a largura da distribuição de tamanho de partícula como medida de acordo com ISO 13320:2009), seu teor de finos, capacidade de escoamento de pulverizado, e a densidade de volume (viz. O peso por volume unitário de um material, incluindo vazios inerentes no material como testado; medida como densidade aparente de acordo com ASTM D1895-96 Reapproved 2010-e1, processo de



teste A) das partículas de catalisador. Além disso, é bem conhecido que um pulverizado de poliolefina produzido em processo de polimerização usando um sistema catalisador baseado em tal pró-catalisador tem uma morfologia similar como o pró-catalisador (o assim chamado "efeito réplica"; ver, por exemplo, S. van der Vem, Polypropylene and other Polyolefins, Elsevier 1990, p. 8-10). Da mesma maneira, partículas de polímeros quase redondas são obtidas com uma razão de comprimento / diâmetro (l/D) menor que 2 e com boa capacidade de escoamento de pulverizado.

[00153] Como discutido acima, os reagentes são preferivelmente introduzidos simultaneamente. Com "introduzidos simultaneamente" é pretendido que a introdução do composto de Grignard e o composto silano é feita em uma tal maneira que a razão molar de Mg/Si não varia substancialmente durante a introdução destes compostos no dispositivo de mistura, como descrito em WO 01/23441 A1.

[00154] O composto silano e composto de Grignard podem ser introduzidos no dispositivo de mistura continuamente ou em bateladas. Preferivelmente, ambos compostos são introduzidos continuamente no dispositivo de mistura.

[00155] O dispositivo de mistura pode ter várias formas; ele pode ser um dispositivo de mistura no qual o composto silano é pré-misturado com o composto de Grignard, o dispositivo de mistura também pode ser um reator agitado, no qual ocorre a reação entre os compostos. Os componentes separados podem ser dosados para o dispositivo de mistura por meio de bombas peristálticas.

[00156] Preferivelmente, os compostos são pré-misturados antes da mistura ser introduzida no reator para etapa i). Deste modo, um pró-catalisador é formado com uma morfologia que conduz a partículas de polímero com a melhor morfologia (alta densidade de volume, estreita distribuição de tamanho de partícula, (virtualmente) nenhum fino,

excelente capacidade de escoamento).

[00157] A razão molar de Si/Mg durante a etapa i) pode variar de 0,2 a 20. Preferivelmente, a razão molar de Si/Mg é de 0,4 para 1,0.

[00158] O período de pré-mistura dos reagentes na etapa de reação indicada acima pode variar entre amplos limites, por exemplo, 0,1 a 300 segundos. Preferivelmente, a pré-mistura é realizada durante 1 a 50 segundos.

[00159] A temperatura durante a etapa de pré-mistura dos reagentes não é especificamente crítica, e pode, por exemplo, variar entre 0 e 80°C; preferivelmente a temperatura está entre 10°C e 50°C.

[00160] A reação entre os ditos reagentes pode, por exemplo, ocorrer em uma temperatura entre -20°C e 100°C; por exemplo, em uma temperatura de 0°C a 80°C. O tempo de reação está, por exemplo, entre 1 e 5 horas.

[00161] A velocidade de mistura durante a reação depende do tipo de reator usado e a escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada por aqueles versados na técnica. Como um exemplo não limitante, a mistura pode ser realizada em uma velocidade de mistura entre 250-300 rpm. Em uma concretização, quando é usado um misturador de lâminas a velocidade de mistura está entre 220 e 280 rpm e quando um misturador de impulsor é usado a velocidade de mistura está entre 270 e 330 rpm. A velocidade de agitador pode ser aumentada durante a reação. Por exemplo, durante a dosagem, a velocidade de agitação pode ser aumentada cada hora por 20-30 rpm.

[00162] O primeiro produto de reação intermediário obtido da reação entre o composto silano e o composto de Grignard é usualmente purificado através de decantação ou filtração seguido por rinsagem com um solvente inerte, por exemplo, um solvente hidrocarboneto com, por exemplo, 1-20 átomos de carbono, como

pentano, isopentano, hexano ou heptano. O produto sólido pode ser estocado e ainda usado como uma suspensão n o dito solvente inerte. Alternativamente, o produto pode ser secado, preferivelmente parcialmente secado, e preferivelmente sob condições suaves; por exemplo, em temperatura e pressão ambientes.

[00163] O primeiro produto de reação intermediário obtido através desta etapa i) pode compreender um composto da fórmula  $Mg(OR^1)_xX^{1}_{2-x}$ , onde:

[00164]  $R^1$  é um grupo hidrocarbila selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente tendo entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Mais preferivelmente selecionado de etila e metila.

[00165]  $X^1$  é selecionado do grupo consistindo em fluoreto ( $F^-$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), brometo ( $Br^-$ ) ou iodeto ( $I^-$ ). Preferivelmente,  $X^1$  é cloreto ou bromo e mais preferivelmente,  $X^1$  é cloreto. O valor para x está na faixa de maior que 0 e menor que 2:  $0 < z < 2$ . O valor para x está preferivelmente entre 0,5 e 1,5.

#### Fase B: Ativação de dito suporte sólido para o catalisador

[00166] Esta etapa de ativação de dito suporte sólido para o pró-catalisador é uma etapa opcional que não é requerida, mas é preferida, na presente invenção. Se esta etapa de ativação é

realizada, preferivelmente, o processo para ativação de dito suporte sólido compreende a seguinte etapa ii). Esta fase pode compreender um ou mais estágios.

Etapa ii) ativação do composto de magnésio sólido

[00167] Etapa ii): contato de  $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$  sólido com pelo menos um composto de ativação selecionado do grupo formado por doadores de elétrons de ativação e compostos alcóxido de metal de fórmula  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$  ou  $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ , onde:

[00168]  $R^2$  é um grupo hidrocarbila selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais combinações dos mesmos. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente tendo entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono, tal como, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, t-butila, pentila ou hexila; mais preferivelmente selecionado de etila e metila.

[00169]  $R^3$  é um grupo hidrocarbila selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais

preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila é um grupo alquila, preferivelmente tendo entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono; mais preferivelmente selecionado de metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, t-butila e ciclopentila.

[00170]  $M^1$  é um metal selecionado do grupo consistindo em Ti, Zr, Hf, Al ou Si;  $v$  é a valência de  $M^1$ ;  $M^2$  é um metal sendo Si;  $v$  é a valência de  $M^2$  e  $w$  é menor que  $v$ .

[00171] Os doadores de elétrons e os compostos de fórmula  $M(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$  e  $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$  também podem ser aqui referidos como compostos ativantes.

[00172] Nesta etapa um ou ambos os tipos de compostos de ativação (viz. Doador de elétrons de ativação ou alcóxidos de metais) podem ser usados.

[00173] A vantagem do uso desta etapa de ativação antes de contato de suporte sólido com o composto de titânio contendo halogênio (fase C de processo) é que um maior rendimento de poliolefinas é obtido por grama do pró-catalisador. Além disso, a sensibilidade de etileno do sistema catalisador na copolimerização de propileno e etileno também é aumentada devido a esta etapa de ativação. Esta etapa de ativação é mostrada em detalhes em WO2007/134851 do presente requerente.

[00174] Exemplos de apropriados doadores de elétrons de ativação que podem ser usados na etapa ii) são conhecidos por aqueles versados e descritos aqui abaixo, isto é, incluem ácidos carboxílicos, anidridos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, haletos de ácidos carboxílicos, álcoois, éteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilas, aldeídos, alcóxidos, sulfonamidas, tio éteres, tio

ésteres e outros compostos orgânicos contendo um ou mais heteroátomos, tais como nitrogênio, oxigênio, enxofre e/ou fósforo.

[00175] Preferivelmente, um álcool é usado como o doador de elétrons de ativação na etapa ii). Mais preferivelmente, o álcool é um álcool linear ou ramificado alifático ou aromático tendo 1-12 átomos de carbono. Mesmo mais preferivelmente, o álcool é selecionado de metanol, etanol, butanol, isobutanol, hexanol, xilenol e álcool benzílico. Mais preferivelmente, o álcool é etanol ou metanol, preferivelmente etanol.

[00176] Apropriados ácidos carboxílicos como doadores de elétrons de ativação podem ser alifáticos ou (parcialmente) aromáticos. Exemplos incluem ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido isobutanóico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido ciclo hexanóico mono carboxílico, ácido cis-1,2-ciclo hexanóico dicarboxílico, ácido fenil carboxílico, ácido tolueno carboxílico, ácido naftaleno carboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e/ou ácido trimelítico.

[00177] Anidridos dos ácidos carboxílicos mencionados anteriormente podem ser mencionados como exemplos de anidridos de ácidos carboxílicos, tais como, por exemplo, anidrido de ácido acético, anidrido de ácido butírico e anidrido de ácido metacrílico.

[00178] Apropriados exemplos de ésteres dos ácidos carboxílicos mencionados acima são formatos, por exemplo, formato de butila; acetatos, por exemplo, acetato de etila e acetato de butila; acrilatos, por exemplo, acrilato de etila, metacrilato de metila e metacrilato de isobutila; benzoatos, por exemplo, benzoato de metila e benzoato de etila; p-toluato de metila; naftato de etila e ftalatos, por exemplo, ftalato de monometila, ftalato de dibutila, ftalato de di-isobutila, ftalato de dialila e/ou ftalato de difenila.

[00179] Exemplos de apropriados haletos de ácidos carboxílicos

como doadores de elétrons de ativação são os haletos dos ácidos carboxílicos mencionados acima, por exemplo, cloreto de acetila, brometo de acetila, cloreto de propionila, cloreto de butanoíla, iodeto de butanoíla, brometo de benzoíla, cloreto de p-toluíla e/ou dicloreto de ftaloíla.

[00180] Apropriados álcoois são álcoois lineares ou ramificados alifáticos com 1-12 átomos de carbono, ou álcoois aromáticos. Exemplos incluem metanol, etanol, butanol, isobutanol, hexanol, xilenol e álcool benzílico. Os álcoois podem ser usados sozinhos ou em combinação. Preferivelmente, o álcool é etanol ou hexanol.

[00181] Exemplos de apropriados éteres são diéteres, tais como 2-etil-2-butil-1,3-dimetóxi propano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetóxi propano e/ou 9,9-bis(metóxi metil) fluoreno. Também, éteres cíclicos como tetraidrofurano (THF), ou tri-éteres podem ser usados.

[00182] Apropriados exemplos de outros compostos orgânicos contendo um heteroátomo para uso como doadores de elétrons de ativação incluem 2,2,6,6-tetrametil piperidina, 2,6-dimetil piperidina, piridina, 2-metil piridina, 4-metil piridina, imidazol, benzonitrila, anilina, dietil anilina, dibutil amina, dimetil acetamida, tiofenol, 2-metil tiofeno, isopropil mercaptan, dietil tio éter, difenil tio éter, tetraidrofurano, dioxano, dimetil éter, dietil éter, anisol, acetona, trifenil fosfina, fosfito de trifenila, fosfato de dietila e/ou fosfato de difenila.

[00183] Exemplos de apropriados alcóxidos de metais para uso na etapa ii) são alcóxidos de metais de fórmulas:  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$  e  $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$  onde  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $v$ , e  $w$  são como aqui definidos.  $R^2$  e  $R^3$  também podem ser grupos hidrocarbonetos aromáticos, opcionalmente substituídos com, por exemplo, grupos alquila e podem conter, por exemplo, de 6 a 20 átomos de carbono.  $R^2$  e  $R^3$  preferivelmente compreendem 1-12 ou 1-8 átomos de carbono. Em concretizações preferidas  $R^2$  e  $R^3$  são etila, propila ou butila; mais

preferivelmente todos os grupos são grupos etila.

[00184] Preferivelmente,  $M^1$  no dito composto de ativação é Ti ou Si. Compostos contendo Si apropriados como compostos ativantes são os mesmos como listados acima para etapa i).

[00185] O valor de  $w$  é preferivelmente 0, o composto de ativação sendo, por exemplo, um tetra alcóxido de titânio contendo 4-32 átomos de carbono no total de quatro grupos alcoxi. Os quatro grupos alcóxido no composto podem ser idênticos ou podem diferir independentemente. Preferivelmente, o pelo menos um dos grupos alcóxi no composto é um grupo etóxi. Mais preferivelmente o composto é um tetra alcóxido, tal como tetraetóxido de titânio.

[00186] No processo preferido para preparar o pró-catalisador, um composto de ativação pode ser usado, mas também uma mistura de dois ou mais compostos pode ser usada.

[00187] Uma combinação de um composto de  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$  ou  $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$  com um doador de elétrons é preferida como composto de ativação para obter um sistema catalisador que, por exemplo, mostra alta atividade, e do qual a sensibilidade para etileno pode ser afetada através de seleção de doador interno; o que é especificamente vantajoso na preparação de copolímeros de, por exemplo, propileno e etileno.

[00188] Preferivelmente, um composto baseado em Ti, por exemplo, tetraetóxido de titânio, é usado juntocom um álcool, como etanol ou hexanol, ou com um composto éster, como acetato de etila (EA), benzoato de etila (EB) ou um ftalato éster, ou junto com um éter, como dibutil éter (DBE), ou com piridina.

[00189] Se dois ou mais compostos de ativação são usados na etapa ii) sua ordem de adição não é crítica, mas pode afetar o desempenho de catalisador dependendo dos compostos usados. Aqueles versados na técnica podem otimizar sua ordem de adição



baseado em alguns experimentos. Os compostos de etapa ii) podem ser adicionados juntos ou sequencialmente.

[00190] Preferivelmente, um composto doador de elétrons é primeiro adicionado ao composto com fórmula  $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$  onde após um composto de fórmula  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$  ou  $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$  como aqui definido ser adicionado. Os compostos de ativação preferivelmente são adicionados lentamente, por exemplo, durante um período de 0,1-6, preferivelmente durante 0,5-4 horas, mais preferivelmente durante 1-2,5 horas, cada.

[00191] O primeiro produto de reação intermediário que é obtido na etapa i) pode ser contatado - quando mais de um composto de ativação é usado - em qualquer sequência com os compostos de ativação. Em uma concretização, um doador de elétrons de ativação é primeiro adicionado ao primeiro produto de reação intermediário e então o composto  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$  ou  $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$  é adicionado; nesta ordem nenhuma aglomeração de partículas sólidas é observada. Os compostos na etapa ii) são preferivelmente adicionados lentamente, por exemplo, durante um período de 0,1-6, preferivelmente durante 0,5-4 horas, mais preferivelmente durante 1-2,5 horas, cada.

[00192] A razão molar do composto de ativação para  $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$  pode variar entre amplos limites e está, por exemplo, entre 0,02 e 1,0. Preferivelmente a razão molar está entre 0,05 e 0,5, mais preferivelmente entre 0,06 e 0,4, ou mesmo entre 0,07 e 0,2.

[00193] A temperatura na etapa ii) pode estar na faixa de  $-20^{\circ}C$  a  $70^{\circ}C$ , preferivelmente de  $-10^{\circ}C$  a  $50^{\circ}C$ , mais preferivelmente na faixa de  $-5^{\circ}C$  a  $40^{\circ}C$ , e mais preferivelmente na faixa entre  $0^{\circ}C$  e  $30^{\circ}C$ .

[00194] Preferivelmente, pelo menos um dos componentes de reação é dosado em tempo, por exemplo, durante 0,1 a 6, preferivelmente durante 0,5 a 4 horas, mais particularmente durante 1

a 2,5 horas.

[00195] O tempo de reação após os compostos de ativação terem sido adicionados está preferivelmente entre 0 e 3 horas.

[00196] A velocidade de mistura durante a reação depende do tipo de reator usado e a escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada por aqueles versados na técnica e deve ser suficiente para agitar os reagentes.

[00197] O dispersante inerte usado na etapa ii) é preferivelmente um solvente hidrocarboneto. O dispersante pode ser, por exemplo, um hidrocarboneto alifático ou aromático com 1-20 átomos de carbono. Preferivelmente, o dispersante é um hidrocarboneto alifático, mais preferivelmente pentano, isopentano, hexano ou heptano, sendo mais preferido heptano.

[00198] Partindo de um produto contendo Mg sólido de morfologia controlada obtido na etapa i), a dita morfologia não é afetada negativamente durante tratamento com o composto de ativação durante a etapa ii). O segundo produto sólido de reação intermediário obtido na etapa ii) é considerado ser um aduto do composto contendo Mg e o pelo menos um composto de ativação como definido na etapa ii), e ainda é de morfologia controlada.

[00199] O segundo produto de reação intermediário obtido após etapa ii) pode ser um sólido e ainda pode ser lavado, preferivelmente com o solvente também usado como dispersante inerte; e então estocado e ainda usado como uma suspensão no dito solvente inerte. Alternativamente, o produto pode ser secado, preferivelmente parcialmente secado, preferivelmente lentamente e sob condições suaves; por exemplo, em temperatura e pressão ambientes.

Fase C: Contato de dito suporte sólido com as espécies catalíticas e opcionalmente um ou mais doadores internos e/ou um ativador

[00200] Fase C: contato de suporte sólido com uma espécie

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

[00201] O contato do suporte sólido com as espécies catalíticas pode compreender vários estágios (por exemplo, I, II e/ou III). Durante cada um destes estágios consecutivos o suporte sólido é contactado com as ditas espécies catalíticas. Em outras palavras, a adição ou reação de ditas espécies catalíticas pode ser repetida uma ou mais vezes. As mesmas ou diferentes espécies catalíticas podem ser usadas durante estes estágios.

[00202] Estes estágios podem ser divididos sobre Fase C (por exemplo, etapa iii) e Fase D (por exemplo, etapa v) ou etapa v-a) e v-b). É possível que Fase C compreenda um ou mais estágios e que Fase D compreenda também um ou mais estágios.

[00203] Por exemplo, durante estágio I na fase C (etapa iii) o suporte sólido (primeiro intermediário) ou o suporte sólido ativado (segundo intermediário) é primeiro contactado com as ditas espécies catalíticas e opcionalmente subsequentemente com um ou mais doadores internos e opcionalmente um ativador. Quando um segundo estágio está presente, durante o estágio II (tanto Fase C como Fase D) o produto intermediário obtido do estágio I será contactado com adicionais espécies catalíticas que podem ser idênticas ou diferentes das espécies catalíticas adicionadas durante o primeiro estágio e opcionalmente um ou mais doadores internos e opcionalmente um ativador.

[00204] Em caso de três estágios estarem presentes, em uma concretização, estágio III é v) de Fase D que é preferivelmente uma repetição de estágio I ou pode compreender o contato do produto obtido da fase II com uma espécie catalítica (que pode ser a mesma ou diferente como acima) e um ou mais doadores internos. Em outras palavras, um doador interno pode ser adicionado durante cada um destes estágios ou durante dois ou mais destes estágios. Quando um doador interno é adicionado durante mais de um estágio ele pode ser o mesmo ou um diferente doador interno. Em uma concretização o estágio I é etapa iii) de Fase C, estágio II é etapa va) de Fase D, e estágio III é etapa vb) de Fase D.

[00205] Um ativador de acordo com a presente invenção - se usado - pode ser adicionado tanto durante estágio I ou estágio II ou estágio III. Um ativador também pode ser adicionado durante mais de um estágio.

[00206] Preferivelmente, o processo de contato de suporte sólido com a espécie catalítica e um doador interno compreende a seguinte etapa iii).

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

[00207] Etapa iii) reação de suporte sólido com um haleto de metal de transição (por exemplo, haleto de titânio, cromo, háfnio, zircônio ou vanádio) mas preferivelmente haleto de titânio. Na discussão abaixo somente o processo para um pró-catalisador Ziegler-Natta baseado em titânio é mostrado, entretanto, a presente invenção também é aplicável a outros tipos de pró-catalisadores Ziegler-Natta.

[00208] Etapa iii): contato de primeiro ou segundo produto de reação intermediário, obtido respectivamente em etapa i) ou ii), com um composto Ti contendo halogênio e opcionalmente um doador de elétrons interno ou ativador para obter um terceiro produto

intermediário.

[00209] Etapa iii) pode ser realizada após etapa i) sobre o primeiro produto intermediário ou após etapa ii) sobre o segundo produto intermediário.

[00210] A razão molar na etapa iii) do metal de transição para o magnésio preferivelmente está entre 10 e 100, mais preferivelmente, entre 10 e 50.

[00211] Preferivelmente, um doador de elétrons interno também está presente durante a etapa iii). Também misturas de doadores de elétrons internos podem ser usadas. Exemplos de doadores de elétrons internos são mostrados abaixo.

[00212] A razão molar do doador de elétrons interno em relação ao magnésio pode variar entre amplos limites, por exemplo, entre 0,02 e 0,75. Preferivelmente, esta razão molar está entre 0,05 e 0,4; mais preferivelmente entre 0,1 e 0,4; e mais preferivelmente entre 0,1 e 0,3.

[00213] Durante contato de primeiro ou segundo produto intermediário e o composto de titânio contendo halogênio, um dispersante inerte é preferivelmente usado. O dispersante é preferivelmente escolhido de modo que virtualmente todos os subprodutos formados são dissolvidos no dispersante. Apropriados dispersantes incluem, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e solventes aromáticos halogenados com, por exemplo, 4-20 átomos de carbono. Exemplos incluem tolueno, xileno, benzeno, heptano, o-cloro tolueno e cloro benzeno.

[00214] A temperatura de reação durante a etapa iii) está preferivelmente entre 0°C e 150°C, mais preferivelmente entre 50°C e 150°C, e mais preferivelmente entre 100°C e 140°C. Mais preferivelmente, a temperatura de reação está entre 110°C e 125°C.

[00215] O tempo de reação durante a etapa iii) está preferivelmente entre 10 minutos e 10 horas. Em caso de vários estágios estarem

presentes, cada estágio pode ter um tempo de reação entre 10 minutos e 10 horas. O tempo de reação pode ser determinado por aqueles versados na técnica baseado no tipo e escala do reator e os sistemas catalisadores.

[00216] A velocidade de mistura durante a reação depende do tipo e a escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada por aqueles versados na técnica e deve ser suficiente para agitar os reagentes.

[00217] O produto de reação obtido pode ser lavado, usualmente com um hidrocarboneto alifático ou aromático ou composto aromático halogenado, para obter o pró-catalisador da invenção. Se desejado a reação e subsequentes etapas de purificação podem ser repetidas uma ou mais vezes. Uma lavagem final é preferivelmente realizada com um hidrocarboneto alifático para resultar em um pró-catalisador suspenso ou pelo menos parcialmente secado, como descrito acima para as outras etapas.

[00218] Opcionalmente um ativador está presente durante a etapa ii) de Fase C ao invés de um doador interno, isto é explicado em mais detalhes abaixo na seção de ativadores.

[00219] A razão molar do ativador em relação ao magnésio pode variar entre amplos limites, por exemplo, entre 0,02 e 0,5. Preferivelmente, esta razão molar está entre 0,05 e 0,4; mais preferivelmente entre 0,1 e 0,3; e mais preferivelmente entre 0,1 e 0,2.

#### Fase D: Modificação de dito pró-catalisador com um modificador baseado em metal

[00220] Esta fase D é opcional na presente invenção. Em um processo preferido para modificação do pró-catalisador suportado, esta fase compreende as seguintes etapas:

[00221] Etapa iv) modificação de terceiro produto intermediário com um modificador - metal para render um produto intermediário

modificado.

[00222] Após etapa iv) - se ela é realizada - uma etapa adicional de contato de produto intermediário com uma espécie catalítica (em outras palavras, um estágio adicional).

[00223] Etapa v) contato de dito produto intermediário modificado com um haleto de titânio e opcionalmente um ou mais doadores internos e/ou ativadores para obter o presente pró-catalisador. No caso de nenhum ativador ser usado durante a Fase C, um ativador é usado durante etapa v) de Fase D.

[00224] A ordem de adição, viz a ordem de primeira etapa iv) e subsequentemente etapa v) é considerada ser muito importante para a formação dos corretos cachos de metal de transição ou de Grupo 13e titânio formando o centro catalítico mais ativo e modificado.

[00225] Cada uma destas etapas é mostrada em mais detalhes abaixo.

[00226] Deve ser notado que as etapas iii), iv) e v) (viz. Fases C e D) são preferivelmente realizadas no mesmo reator, viz. Na mesma mistura de reação, seguindo diretamente umas às outras.

[00227] Preferivelmente etapa iv) é realizada diretamente após a etapa iii) no mesmo reator. Preferivelmente, etapa v) é realizada diretamente após etapa iv) no mesmo reator.

#### Etapa iv): Modificação de metal de transição ou de Grupo 13

[00228] A modificação com metal de transição ou de Grupo 13, preferivelmente alumínio, assegura a presença de metal de transição ou de Grupo 13 no pró-catalisador, em adição a magnésio (a partir de suporte sólido) e titânio (a partir de tratamento com titânio).

[00229] Sem desejar ser preso por qualquer teoria particular, os presentes inventores acreditam que uma possível explicação é que a presença de metal de transição ou de Grupo 13 aumenta a reatividade do sítio ativo e, portanto, aumenta o rendimento de polímero.

[00230] A Etapa iv) compreende modificação de terceiro produto intermediário obtido em etapa iii) com um modificador tendo a fórmula  $M(p)X_p$ , preferivelmente  $MX_3$ , onde M é um metal selecionado dos metais de Grupo 13 e metais de transição da tabela periódica de elementos IUPAC, p é o estado de oxidação de M, e onde X é um haleto para render um produto intermediário modificado. No caso de estado de oxidação de M, por exemplo, alumínio, ser três, M(p) é Al(III) e existem três haletos monovalentes X, por exemplo,  $AlCl_3$  ou  $AlF_3$ . No caso de estado de oxidação de M, por exemplo, cobre, ser dois, M(p) é Cu(II) e existem dois haletos monovalentes X,  $CuBr_2$  ou  $CuCl_2$ . A etapa iv) é preferivelmente realizada diretamente após etapa iii), mais preferivelmente no mesmo reator e preferivelmente na mesma mistura de reação. Em uma concretização, uma mistura de tricloreto de alumínio e um solvente, por exemplo, cloro benzeno, é adicionada ao reator após etapa iii) ter sido realizada. Após a reação ser completada um sólido é deixado depositar o qual pode ser obtido por decantação ou filtração e opcionalmente purificado ou uma suspensão a qual no solvente pode ser usada para a etapa seguinte, viz. Etapa v).

[00231] O modificador metal é preferivelmente selecionado do grupo de modificadores alumínio (por exemplo, haletos de alumínio), modificadores boro (por exemplo, haletos de boro), modificadores gálio (por exemplo, haletos de gálio), modificadores zinco (por exemplo, haletos de zinco), modificadores cobre (por exemplo, haletos de cobre), modificadores tálio (por exemplo, haletos de tálio), modificadores índio (por exemplo, haletos de índio), modificadores vanádio (por exemplo, haletos de vanádio), modificadores cromo (por exemplo, haletos de cromo) e modificadores ferro (por exemplo, haletos de ferro).

[00232] Exemplos de modificadores apropriados são tricloreto de



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

[00233] A quantidade de haleto de metal adicionada durante a etapa iv) pode variar de acordo com a desejada quantidade de metal presente no pró-catalisador. Ela pode, por exemplo, variar entre 0,1 a 5% em peso baseado no peso total do suporte, preferivelmente entre 0,5 e 1,5% em peso.

[00234] O haleto de metal é preferivelmente misturado com um solvente antes da adição à mistura de reação. O solvente para esta etapa pode ser selecionado a partir de, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e solventes aromáticos halogenados com, por exemplo, 4-20 átomos de carbono. Exemplos incluem tolueno, xileno, benzeno, decano, o-cloro tolueno e cloro benzeno. O solvente também pode ser uma mistura de dois ou mais dos mesmos.

[00235] A duração da etapa de modificação pode variar a partir de entre 1 minuto e 120 minutos, preferivelmente entre 40 e 80 minutos, mais preferivelmente entre 50 e 70 minutos. Este tempo é dependente

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

[00236] A etapa de modificação é preferivelmente realizada em temperaturas elevadas (por exemplo, entre 50 e 120°C, preferivelmente entre 90 e 110°C).

[00237] A etapa de modificação pode ser realizada enquanto agitando. A velocidade de mistura durante a reação depende do tipo e a escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada por aqueles versados na técnica. Como um exemplo não limitante, a mistura pode ser realizada em uma velocidade de mistura de 100 a 400 rpm, preferivelmente de 150 a 300 rpm, mais preferivelmente cerca de 200 rpm.

[00238] A razão de peso/volume para o haleto de metal e o solvente na etapa iv) está entre 0,01 grama-0,1 grama : 5,0-100 mL.

[00239] O produto intermediário modificado está presente em um solvente. Ele pode ser mantido neste solvente após o que a seguinte etapa v) é diretamente realizada. Entretanto, ele também pode ser isolado e/ou purificado. O sólido pode ser deixado depositar através de interrupção de agitação. O sobrenadante pode ser removido por decantação. De outro modo, filtração da suspensão também é possível. O produto sólido pode ser lavado uma ou várias vezes com o mesmo solvente usado durante a reação ou um outro solvente selecionado do mesmo grupo descrito acima. O sólido pode ser novamente suspenso ou pode ser secado ou parcialmente secado para estocagem.

[00240] Subsequente a esta etapa, etapa v) é realizada para produzir o pró-catalisador de acordo para uso em um sistema catalisador de acordo com uma concretização da presente invenção.

Etapa v): titanação de produto intermediário

[00241] Esta etapa é muito similar a etapa iii). Ela refere-se à

adicional titanação do produto intermediário modificado. Ela é um estágio adicional de contato com espécies catalíticas (viz. Titanação nesta concretização).

[00242] Etapa v) contato de dito produto intermediário modificado obtido em etapa iv) com um composto de titânio contendo halogênio para obter o pró-catalisador. Quando um ativador é usado durante a etapa iii) um doador é usado durante esta etapa.

[00243] Etapa v) é preferivelmente realizada diretamente após etapa iv), mais preferivelmente no mesmo reator e preferivelmente na mesma mistura de reação.

[00244] Em uma concretização, no final de etapa iv) ou no início de etapa v) o sobrenadante é removido do produto intermediário modificado sólido obtido na etapa iv) por filtração ou através de decantação. Ao sólido restante, pode ser adicionada uma mistura de haleto de titânio (por exemplo, tetracloreto) e um solvente (por exemplo, cloro benzeno). A mistura de reação é subsequentemente mantida em uma temperatura elevada (por exemplo, entre 100 e 130°C, tal como 115°C) por um certo período de tempo (por exemplo, entre 10 e 120 minutos, tal como entre 20 e 60 minutos, por exemplo, 30 minutos). Após isto, uma substância sólida é deixada depositar através de interrupção de agitação.

[00245] A razão molar do metal de transição para o magnésio está preferivelmente entre 10 e 100, mais preferivelmente, entre 10 e 50.

[00246] Opcionalmente, um doador de elétrons interno também está presente durante esta etapa. Misturas de doadores de elétrons internos também podem ser usadas. Exemplos de doadores de elétrons internos são mostrados abaixo. A razão molar do doador de elétrons interno em relação ao magnésio pode variar entre amplos limites, por exemplo, entre 0,02 a 0,75. Preferivelmente, esta razão molar está entre 0,1 e 0,3.

[00247] O solvente para esta etapa pode ser selecionado a partir de, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e solventes aromáticos halogenados com, por exemplo, 4-20 átomos de carbono. O solvente também pode ser uma mistura de dois ou mais dos mesmos.

[00248] De acordo com uma concretização preferida da presente invenção esta etapa v) é repetida, em outras palavras, o sobrenadante é removido como descrito acima e uma mistura de haleto de titânio (por exemplo, tetracloreto) e um solvente (por exemplo, clorobenzeno) é adicionada. A reação é continuada em temperaturas elevadas durante um certo tempo que pode ser o mesmo ou diferente do primeiro tempo no qual a etapa v) é realizada.

[00249] A etapa pode ser realizada enquanto agitando. A velocidade de mistura durante a reação depende do tipo de reator usado e a escala do reator usado. A velocidade de mistura pode ser determinada por aqueles versados na técnica. Esta pode ser a mesma como discutido acima para a etapa iii).

[00250] Assim, a etapa v) pode ser considerada consistir em pelo menos duas sub etapas nesta concretização, sendo:

[00251] v-a) contato de dito produto intermediário modificado obtido na etapa iv) com tetracloreto de titânio - opcionalmente usando um doador interno - para obter um pró-catalisador parcialmente titanado; (isto pode ser considerado, por exemplo, ser estágio II como discutido acima para uma Fase C de três estágios).

[00252] v-b) contato de dito pró-catalisador parcialmente titanado obtido na etapa v-a) com tetracloreto de titânio para obter o pró-catalisador. (isto pode ser considerado, por exemplo, ser estágio III como descrito acima para uma Fase C de três estágios).

[00253] Adicionais subetapas podem estar presentes para aumentar o número de etapas de titanação para quatro ou mais (por

exemplo, estágios IV, V, etc.).

[00254] A substância sólida (pró-catalisador) obtida é lavada várias vezes com um solvente (por exemplo, heptano), preferivelmente em temperatura elevada, por exemplo, entre 40 e 100°C dependendo do ponto de ebulição do solvente usado, preferivelmente entre 50 e 70°C. Após isto, o pró-catalisador, suspenso em solvente, é obtido. O solvente pode ser removido por filtração ou decantação. O pró-catalisador pode ser usado como tal umedecido pelo solvente ou suspenso em solvente ou ele pode ser primeiro secado, preferivelmente parcialmente secado, para estocagem. Secagem pode ser realizada, por exemplo, através de fluxo de nitrogênio em baixa pressão por várias horas.

[00255] Assim nesta concretização, o tratamento de titanação total compreende três fases de adição de haleto de titânio. Onde a primeira fase de adição é separada da segunda e terceira fases pela modificação com haleto de metal.

[00256] A etapa de titanação (viz. A etapa de contato com um haleto de titânio) de acordo com esta concretização da presente invenção é dividida em duas partes e uma etapa de modificação com metal de transição ou de Grupo 13 é introduzida entre as duas partes ou estágios da titanação.

[00257] Preferivelmente, a primeira parte da titanação compreende uma etapa de titanação simples e a segunda parte da titanação compreende duas subsequentes etapas de titanação. Porém diferentes procedimentos podem ser usados. Quando esta modificação é realizada antes de etapa de titanação o aumento em atividade foi maior como observado pelos inventores. Quando esta modificação é realizada após a etapa de titanação o aumento em atividade foi menor como observado pelos presentes inventores.

[00258] Em suma, uma concretização da presente invenção

compreende as seguintes etapas: i) preparação de primeiro produto de reação intermediário; ii) ativação de suporte sólido para render segundo produto de reação intermediário; iii) primeira titanação ou Estágio I para render terceiro produto de reação intermediário; iv) modificação para render produto intermediário modificado; v) segunda titanação ou Estágio II/III para render o pró-catalisador. Este pró-catalisador é então combinado com pelo menos nPTES como um doador externo e um cocatalisador para preparar o sistema catalisador de acordo com a presente invenção.

[00259] O pró-catalisador pode ter um teor de titânio, háfnio, zircônio, cromo, ou vanádio (preferivelmente titânio) de cerca de 0,1% em peso a cerca de 6,0% em peso, baseado no peso de sólidos totais, ou de cerca de 1,0% em peso a cerca de 4,5% em peso, ou de cerca de 1,5% em peso a cerca de 3,5% em peso. Porcentagem em peso é baseada no peso total do pró-catalisador

[00260] A razão em peso de titânio, háfnio, zircônio, cromo ou vanádio (preferivelmente titânio) para magnésio no pró-catalisador sólido pode estar entre cerca de 1:3 e cerca de 1:160, ou entre cerca de 1:4 e cerca de 1:50, ou entre cerca de 1:6 e 1:30.

[00261] O composto catalisador sólido contendo metal de transição de acordo com a presente invenção compreende um haleto de metal de transição (por exemplo, haleto de titânio, haleto de cromo, haleto de háfnio, haleto de zircônio ou haleto de vanádio) suportado sobre um composto de metal ou metaloide (por exemplo, um composto de magnésio ou um composto de sílica).

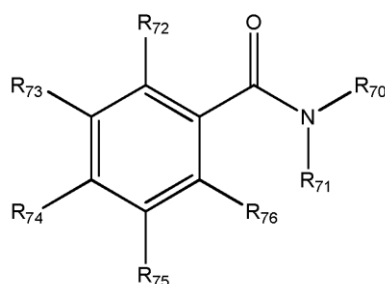
[00262] Preferivelmente, um suporte baseado em magnésio ou contendo magnésio é usado na presente invenção. Um tal suporte é preparado a partir de precursores de suporte contendo magnésio, tais como haletos de magnésio, magnésio alquilas e magnésio arilas, e também compostos alcóxi magnésio e arilóxi magnésio.

[00263] O suporte pode ser ativado usando-se compostos de ativação como descrito em mais detalhes acima em Fase B.

[00264] O catalisador ainda pode ser ativado durante a Fase C como discutido acima para o processo. Esta ativação aumenta o rendimento da resultante composição catalisadora em polimerização de olefina.

[00265] Vários ativadores podem ser usados, tais como benzamida, benzoatos de alquila, e monoésteres. Cada um destes será discutido abaixo.

[00266] Um ativador benzamida tem uma estrutura de acordo com Fórmula X:



Fórmula X

[00267]  $R^{70}$  e  $R^{71}$  são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio ou um alquila, preferivelmente um alquila. Preferivelmente, o dito alquila tem entre 1 e 6 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-3 átomos de carbono. Mais preferivelmente,  $R^{70}$  e  $R^{71}$  são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio ou metila.

[00268]  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$ , são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio, um heteroátomo (preferivelmente um haleto), ou um grupo hidrocarbila, selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter

um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o ditogrupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomo de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00269] Apropriados exemplos não limitantes de "benzamidás" incluem benzamida ( $R^{70}$  e  $R^{71}$  são ambos hidrogênio e cada um de  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  são hidrogênio) também representada como BA-2H ou metil benzamida ( $R^{70}$  é hidrogênio;  $R^{71}$  é metila e cada um de  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  são hidrogênio) também representada como BA-HMe ou dimetil benzamida ( $R^{70}$  e  $R^{71}$  são metila e cada um de  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  são hidrogênio) também representada como BA-2Me. Outros exemplos incluem mono etil benzamida, dietil benzamida, metil etil benzamida, 2-(triflúor metil) benzamida, N,N-dimetil-2-(triflúor metil) benzamida, 3-(triflúor metil) benzamida, N,N-dimetil-3-(triflúor metil) benzamida, 2,4-diidroxil-N-(2-hidróxi etil) benzamida, N-(1H-benzotriazol-1-il metil) benzamida, 1-(4-etil benzoil) piperazina, 1-benzoil piperidina.

[00270] Foi surpreendentemente verificado pelos presentes inventores que quando o ativador benzamida é adicionado durante o primeiro estágio do processo junto com as espécies catalíticas ou diretamente após a adição das espécies catalíticas (por exemplo, dentro de 5 minutos) um aumento mesmo maior no rendimento é observado comparado a quando o ativador é adicionado durante estágio II ou estágio III do processo.

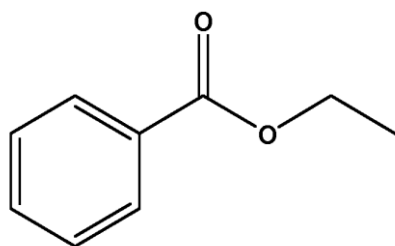
[00271] Foi surpreendentemente verificado pelos presentes inventores que o ativador benzamida tendo dois grupos alquila (por exemplo, dimetil benzamida ou dietil benzamida, preferivelmente dimetil benzamida) proporciona um aumento mesmo maior no rendimento do que tanto benzamida como mono alquil benzamida.

[00272] Sem desejar estar preso por uma particular teoria os



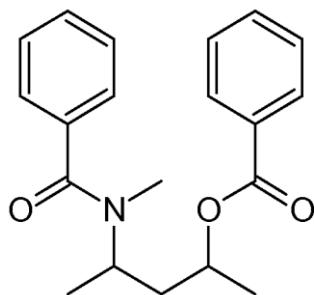
presentes inventores acreditam que o fato de que a ativação mais efetiva é obtida quando o ativador benzamida é adicionado durante o estágio I tem a seguinte razão. É acreditado que o ativador benzamida ligará as espécies catalíticas e é a seguir substituído pelo doador interno quando o doador interno é adicionado.

[00273] Benzoatos de alquila podem ser usados como ativadores. O ativador, portanto, pode ser selecionado do grupo de benzoatos de alquila tendo um grupo alquila tendo entre 1 e 10, preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Exemplos de apropriados benzoatos de alquila são benzoato de metila, benzoato de etila, de acordo com Fórmula II, benzoato de n-propila, benzoato de isopropila, benzoato de n-butila, benzoato de 2-butila, benzoato de t-butila.



Fórmula II

[00274] Mais preferivelmente, o ativador é benzoato de etila. Em uma concretização mesmo mais preferida, benzoato de etila como ativador é adicionado durante etapa iii) e um doador interno benzamida é adicionado durante etapa v), mais preferivelmente benzoato de 4-[benzoil (metil)amino] pentan-2-ila de acordo com a Fórmula II:



Fórmula XII

[00275] Monoésteres podem ser usados como ativadores. O

monoéster de acordo com a presente invenção pode ser qualquer éster de um ácido mono carboxílico conhecido na técnica. As estruturas de acordo com a Fórmula V também são monoésteres mas não são explicadas nesta seção, ver a seção sobre Fórmula V. O monoéster pode ter a fórmula XXIII.



Fórmula XXIII

[00276]  $R^{94}$  e  $R^{95}$  são, cada um independentemente, um grupo hidrocarbila selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais combinações dos mesmos.  $R^{94}$  pode ser um hidrogênio. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Quando  $R^{94}$  é um arila, esta estrutura é similar a Fórmula V. Exemplos de monoésteres aromáticos são discutidos com referência a Fórmula V.

[00277] Preferivelmente, o dito monoéster é um monoéster alifático. Apropriados exemplos de monoésteres incluem formatos, por exemplo, formato de butila; acetatos, por exemplo, acetato de etila, acetato de amila e acetato de butila; acrilatos, por exemplo, acrilato de etila, metacrilato de metila e metacrilato de isobutila. Mais preferivelmente, o monoéster alifático é um acetato. Mais preferivelmente, o monoéster alifático é acetato de etila.

[00278] Em uma concretização, o monoéster usado na etapa iii) é um éster de um ácido mono carboxílico alifático tendo entre 1 e 10 átomos de carbono. Onde  $R^{94}$  é um grupo hidrocarbila alifático.

[00279] A razão molar entre o monoéster na etapa iii) e Mg pode variar de 0,05 a 0,5, preferivelmente de 0,1 a 0,4, e mais

preferivelmente de 0,15 a 0,25.

[00280] O monoéster não é usado como um agente de estereo especificidade, como usuais doadores internos são conhecidos serem na técnica anterior. O monoéster é usado como um ativador.

[00281] Sem ser preso por qualquer teoria, os inventores acreditam que o monoéster usado no processo de acordo com a presente invenção participa na formação dos cristalitos de halogênio magnésio (por exemplo,  $MgCl_2$ ) durante a interação de suporte contendo Mg com halogênio titânio (por exemplo,  $TiCl_4$ ). O monoéster pode formar complexos intermediários com compostos halogênio Ti e Mg (por exemplo,  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3(OR)$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgCl(OEt)$ , etc.), auxiliar para a remoção de produtos de titânio a partir das partículas sólidas para licor mãe e afetar a atividade de catalisador final. Além disso, o monoéster de acordo com a presente invenção também pode ser referido como um ativador.

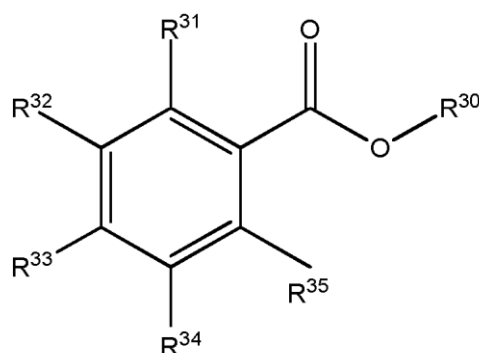
[00282] Como aqui usado, um "doador de elétrons interno" ou um "doador interno" é um composto adicionado durante formação do pró-catalisador que doa um par de elétrons para um ou mais metais presentes no resultante pró-catalisador. Não estando preso a qualquer teoria particular, é acreditado que o doador de elétrons interno auxilia na regulação de formação de sítios ativos pelo que aperfeiçoando a seletividade estérea de catalisador.

[00283] O doador de elétrons interno pode ser qualquer composto conhecido na técnica para ser usado como doador de elétrons interno. Apropriados exemplos de doadores internos incluem ésteres de ácidos aromáticos, como éster de ácido mono carboxílico ou ésteres de ácidos dicarboxílicos (por exemplo, ésteres de ácido orto dicarboxílico tais como ésteres de ácido ftálico), amido benzoato de (N-alquila), 1,3-diéteres, silil ésteres, fluorenos, succinatos e/ou suas combinações.

[00284] É preferido usar os assim chamados doadores internos

livres de ftalato devido a regulações governamentais crescentemente mais estritas sobre o teor máximo de ftalato em polímeros. Isto conduz a uma aumentada demanda em composições catalisadoras livres de ftalato. No contexto da presente invenção, "essencialmente livre de ftalato" ou "livre de ftalato" significa tendo um teor de ftalato de menos que, por exemplo, 150 ppm, alternativamente menos que, por exemplo, 100 ppm, alternativamente menos que, por exemplo, 50 ppm, alternativamente, por exemplo, menos que 20 ppm.

[00285] Um éster de ácido aromático pode ser usado como doador interno. Como aqui usado, um "éster de ácido aromático" é um éster de ácido mono carboxílico (também chamado "éster de ácido benzóico") como mostrado na Fórmula V, um éster de ácido dicarboxílico (por exemplo, um ácido o-dicarboxílico também chamado "éster de ácido ftálico") como mostrado na Fórmula VI:



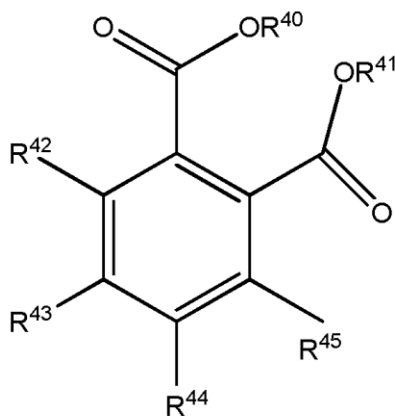
Fórmula V

[00286]  $R^{30}$  é selecionado de um grupo hidrocarbila selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

Apropriados exemplos de grupos hidrocarbila incluem grupos alquila, ciclo alquila, alquenila, alcadienila, ciclo alquenila, ciclo alcadienila, arila, aralquila, alquil arila, e alquinila.

[00287]  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio, um heteroátomo (preferivelmente um haleto), ou um grupo hidrocarbila, selecionado de, por exemplo, grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais combinações dos mesmos. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00288] Apropriados exemplos não limitantes de "ésteres de ácido benzoico" incluem um p-alcóxi benzoato de alquila (tal como p-metóxi benzoato de etila, p-etóxi benzoato de metila, p-etóxi benzoato de etila), um benzoato de alquila (tal como benzoato de etila, benzoato de metila), um p-halo benzoato de alquila (p-cloro benzoato de etila, p-bromo benzoato de etila), e anidrido benzoico. O éster de ácido benzóico é preferivelmente selecionado de benzoato de etila, clorto de benzoíla, p-bromo benzoato de etila, benzoato de n-propila e anidrido benzoico. O éster de ácido benzoico é mais preferivelmente benzoato de etila.



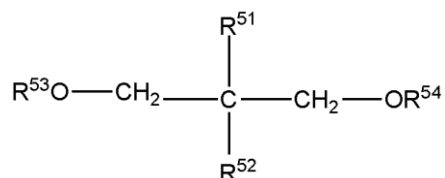
Fórmula VI

[00289] R<sup>40</sup> e R<sup>41</sup> são, cada um independentemente, um grupo hidrocarbila selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Apropriados exemplos de grupos hidrocarbila incluem grupos alquila, ciclo alquila, alquenila, alcadienila, ciclo alquenila, ciclo alcadienila, arila, aralquila, alquil arila, e alquinila.

[00290] R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>44</sup>, R<sup>45</sup> são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio, um haleto ou um grupo hidrocarbila, selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00291] Apropriados exemplos não limitantes de ésteres de ácido ftálico incluem ftalato de dimetila, ftalato de dietila, ftalato de di-n-propila, ftalato de di-isopropila, ftalato de di-n-butila, ftalato de di-isobutila, ftalato de di-t-butila, ftalato de di-isoamila, ftalato de di-t-amila, ftalato de dineopentila, ftalato de di-2-etil hexila, ftalato de di-2-etil decila, ftalato de bis-(2,2,2-triflúor etila), 4-t-butil ftalato de di-isobutila, e 4-cloro ftalato de di-isobutila. O éster de ácido ftálico é preferivelmente ftalato de di-n-butila ou ftalato de di-isobutila.

[00292] Como aqui usado um "diéter" pode ser um composto 1,3-di-(hidrocarboxi) propano, opcionalmente substituído sobre a posição 2 representado pela Fórmula VII,



Fórmula VII

[00293]  $\text{R}^{51}$  e  $\text{R}^{52}$  são, cada um independentemente, selecionados de um hidrogênio ou um grupo hidrocarbila selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Apropriados exemplos de grupos hidrocarbila incluem grupos alquila, ciclo alquila, alquenila, alcadienila, ciclo alquenila, ciclo alcadineila, arila, aralquila, alquil arila, e alquinila.

[00294]  $\text{R}^{53}$  e  $\text{R}^{54}$  são, cada um independentemente, selecionados de um grupo hidrocarbila, selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais combinações dos mesmos. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

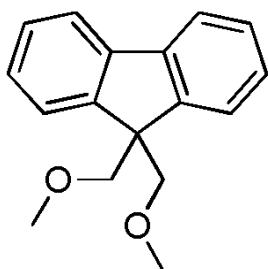
[00295] Apropriados exemplos de compostos dialquil éter incluem

1,3-dimetóxi propano, 1,3-dietóxi propano, 1,3-dibutóxi propano, 1-metoxi-3-etóxi propano, 1-metoxi-3-butóxi propano, 1-metoxi-3-ciclohexóxi propano, 2,2-dimetil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-dietil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-di-isobutil-1,3-dimetóxi propano, 2-etil-2-n-butil-1,3-dimetóxi propano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-dimetil-1,3-dietóxi propano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dietóxi propano, 2-(2-etil hexil)-1,3-dimetóxi propano, 2-isopropil-1,3-dimetóxi propano, 2-n-butil-1,3-dimetóxi propano, 2-sec-butil-1,3-dimetóxi propano, 2-ciclohexil-1,3-dimetóxi propano, 2-fenil-1,3-dietóxi propano, 2-cumil-1,3-dietóxi propano, 2-(2-fenil etil)-1,3-dimetóxi propano, 2-(2-ciclohexil etil)-1,3-dimetóxi propano, 2-(p-cloro fenil)-1,3-dimetóxi propano, 2-(difenil metil)-1,3-dimetóxi propano, 2-(1-naftil)-1,3-dimetóxi propano, 2-(flúor fenil)-1,3-dimetóxi propano, 2-(1-decaidro naftil)-1,3-dimetóxi propano, 2-(p-t-butil fenil)-1,3-dimetóxi propano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-di-n-propil-1,3-dimetóxi propano, 2-metil-2-n-propil-1,3-dimetóxi propano, 2-metil-2-benzil-1,3-dimetóxi propano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetóxi propano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetóxi propano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-bis-(p-cloro fenil)-1,3-dimetóxi propano, 2,2-bis-(2-ciclohexil etil)-1,3-dimetóxi propano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetóxi propano, 2-metil-2-(2-etil hexil)-1,3-dimetóxi propano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-difenil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-dibenzil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-bis-(ciclohexil metil)-1,3-dimetóxi propano, 2,2-di-isobutil-1,3-dietóxi propano, 2,2-di-isobutil-1,3-di-n-butóxi propano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-di-t-butil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetóxi propano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetóxi propano, 2-fenil-2-benzil-1,3-dimetóxi propano, 2-ciclohexil-2-ciclohexil metil-1,3-dimetóxi propano, 2-isopropil-2-(3,7-dimetil octil)-1,3-dimetóxi propano, 2,2-di-isopropil-1,3-dimetóxi propano, 2-isopropil-2-

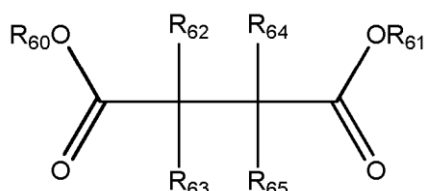


ciclo hexil metil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-di-isopentil-1,3-dimetóxi propano, 2-isopropil-2-ciclo hexil-1,3-dimetóxi propano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetóxi propano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetóxi propano, 2-n-heptil-2-n-pentil-1,3-dimetóxi propano. 9,9-bis(metóxi metil) fluoreno, 1,3-diciclo hexil-2,2-bis(metóxi metil) propano, 3,3-bis(metóxi metil)-2,5-dimetil hexano, ou qualquer combinação dos anteriores. Em uma concretização, o doador de elétrons interno é 1,3-diciclo hexil-2,2-bis(metóxi metil) propano, 3,3-bis(metóxi metil)-2,5-dimetil hexano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetóxi propano e suas combinações.

[00296] Exemplos de éteres preferidos são éter dietílico, éter dibutílico, éter di-isoamílico, anisol e éter etil fenílico, 2,3-dimetóxi propano, 2,3-dimetóxi propano, 2-etil-2-butyl-1,3-dimetóxi propano, 2-isopropil-2-isopentil- 1,3-dimetóxi propano e 9,9-bis(metóxi metil) fluoreno:



[00297] Como aqui usado, um "éster de succinato ácido" é um 1,2-dicarbóxi etano e pode ser usado como doador interno.



Fórmula VIII

[00298]  $R^{60}$  e  $R^{61}$  são, cada um independentemente, um grupo hidrocarbila, selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações dos mesmos. O dito grupo hidrocarbila O dito grupo

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

[00299]  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ , e  $R^{65}$  são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio ou um grupo hidrocarbila, selecionado de, por exemplo, grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00300] Mais preferivelmente,  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ , e  $R^{65}$  são selecionados independentemente de um grupo consistindo em hidrogênio, um grupo  $C_{1-10}$  alquila reto ou ramificado;  $C_{3-10}$  ciclo alquila;  $C_{6-10}$  arila; e  $C_{7-10}$  alcarila e aralquila.

[00301] Mesmo mais preferivelmente,  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ , e  $R^{65}$  são selecionados independentemente de um grupo consistindo em hidrogênio, um grupo metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, t-butila, fenil trifluor metila, e halo fenila. Mais preferivelmente, um de  $R^{62}$  e  $R^{63}$  é selecionado de metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, t-butila, enquanto o outro é um átomo de hidrogênio; e um de  $R^{64}$  e  $R^{65}$  é selecionado de metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, t-butila, enquanto o outro é um átomo de hidrogênio.

[00302] Apropriados exemplos de éster de succinato ácido incluem 2,3-di-isopropil succinato de dietila, 2,3-di-n-propil succinato de dietila, 2,3-di-isobutil succinato de dietila, 2,3-di-sec-butil succinato de dietila,

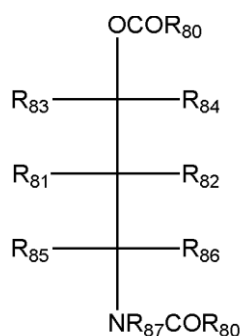
2,3-di-isopropil succinato de dimetila, 2,3-di-n-propil succinato de dimetila, 2,3-di-isobutil succinato de dimetila, 2,3-di-sec-butil succinato de dimetila.

[00303] Exemplos de outros compostos contendo um heteroátomo são tiofenol, 2-metil triofeno, isopropil mercaptan, dietil tio éter, difenil tio éter, tetraidrofurano, dioxano, anisol, acetona, trifenil fosfina, fosfito de trifenila, fosfato de dietila, e fosfato de difenila.

[00304] O silil éster como doador interno pode ser qualquer silil éster ou silil diol éster conhecido na técnica, por exemplo, como mostrado em US 2010/0130709.

[00305] Quando um amino benzoato (AB) de acordo com a Fórmula XI é usado como um doador interno isto assegura um melhor controle de estereoquímica e permite preparação de poliolefinas tendo uma distribuição mais ampla de peso molecular.

[00306] Amino benzoatos apropriados como doadores internos de acordo com a presente invenção são os compostos representados pela Fórmula XI:



Fórmula XI

[00307] onde  $R^{80}$  é um grupo aromático, selecionado de grupos arila ou alquil arila e pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo aromático pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo aromático tem entre 6 e 20 átomos de carbono. Deve ser notado que os dois grupos  $R^{80}$  podem ser idênticos mas também podem ser diferentes.

[00308]  $R^{80}$  pode ser idêntico ou diferente de qualquer um de  $R^{81}$ - $R^{87}$  e é preferivelmente um hidrocarbila não substituído e substituído

aromático tendo 6 a 10 átomos de carbono.

[00309] Mais preferivelmente,  $R^{80}$  é selecionado do grupo consistindo em  $C_{6-10}$  arila não substituído ou substituído com, por exemplo, um haleto de acila ou um alcóxido; e grupo  $C_{7-10}$  alcarila e aralquila; por exemplo, 4-metóxi fenila, 4-cloro fenila, 4-metil fenila.

[00310] Particularmente preferido,  $R^{80}$  é um grupo fenila, benzila, naftila, orto-tolila, para-tolila ou anisol substituído ou não substituído. Mais preferivelmente,  $R^{80}$  é fenila.

[00311]  $R^{81}$ ,  $R^{82}$ ,  $R^{83}$ ,  $R^{84}$ ,  $R^{85}$  e  $R^{86}$  são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio ou um grupo hidrocarbila, selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais de suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00312] Mais preferivelmente,  $R^{81}$ ,  $R^{82}$ ,  $R^{83}$ ,  $R^4$ ,  $R^{85}$  e  $R^{86}$  são selecionados independentemente de um grupo consistindo em hidrogênio, um grupo  $C_{1-10}$  alquila reto e ramificado;  $C_{3-10}$  ciclo alquila;  $C_{6-10}$  arila; e  $C_{7-10}$  alcarila e aralquila.

[00313] Mesmo mais preferivelmente,  $R^{81}$ ,  $R^{82}$ ,  $R^{83}$ ,  $R^4$ ,  $R^{85}$  e  $R^{86}$  são selecionados independentemente de um grupo consistindo em hidrogênio, um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, triflúor metila e halo fenila.

[00314] Mais preferivelmente,  $R^{81}$ ,  $R^{82}$ ,  $R^{83}$ ,  $R^4$ ,  $R^{85}$  e  $R^{86}$  são, cada um, hidrogênio, metila, etila, propila, t-butila, fenila ou triflúor metila.

[00315] Preferivelmente,  $R^{81}$  e  $R^{82}$  são, cada um, átomo de hidrogênio.

[00316] Mais preferivelmente,  $R^{81}$  e  $R^{82}$  são, cada um, átomo de

hidrogênio e cada um de  $R^{83}$ ,  $R^{84}$ ,  $R^{85}$ , e  $R^{86}$  é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, um grupo  $C_{1-10}$  alquila reto e ramificado;  $C_{3-10}$  ciclo alquilas;  $C_{6-10}$  arilas; e  $C_{7-10}$  alcarila e aralquila.

[00317] Preferivelmente, pelo menos um de  $R^{83}$  e  $R^{84}$  e pelo menos um de  $R^{85}$  e  $R^{86}$  é um grupo hidrocarbila tendo pelo menos um átomo de carbono, sendo selecionado do grupo como definido acima.

[00318] Mais preferivelmente, quando pelo menos um de  $R^{83}$  e  $R^{84}$  é um grupo hidrocarbila tendo pelo menos um átomo de carbono então o outro um de  $R_3$  e  $R_4$  e de  $R^{85}$  e  $R^{86}$  é, cada um, átomo de hidrogênio.

[00319] Mais preferivelmente, quando um de  $R^{83}$  e  $R^{84}$  e um de  $R^{85}$  e  $R^{86}$  é um grupo hidrocarbila tendo pelo menos um átomo de carbono, então o outro um de  $R^{83}$  e  $R^{84}$  e de  $R^{85}$  e  $R^{86}$  é, cada um, átomo de hidrogênio e  $R^{81}$  e  $R^{82}$  são, cada um, átomo de hidrogênio.

[00320] Preferivelmente,  $R^{81}$  e  $R^{82}$  são, cada um, átomo de hidrogênio e um de  $R^{83}$  e  $R^{84}$  e um de  $R^{85}$  e  $R^{86}$  é selecionado do grupo consistindo em um grupo  $C_{1-10}$  alquila reto e ramificado;  $C_{3-10}$  ciclo alquila;  $C_{6-10}$  arila; e  $C_{7-10}$  alcarila e aralquila.

[00321] Mais preferivelmente  $R^{85}$  e  $R^{86}$  são selecionados do grupo consistindo em  $C_{1-10}$  alquila, tal como um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, triflúor metila, e halo fenila; e mais preferivelmente, um de  $R^{83}$  e  $R^{84}$ , e um de  $R^{85}$  e  $R^{86}$  é metila.

[00322]  $R^{87}$  é um hidrogênio ou um grupo hidrocarbila, selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1 e 10 átomos de carbono.  $R^{87}$ , pode ser idêntico ou diferente de qualquer um de  $R^{81}$ ,  $R^{82}$ ,  $R^{83}$ ,  $R^4$ ,  $R^{85}$  e  $R^{86}$ , com a

condição de que R<sup>87</sup> não seja um átomo de hidrogênio.

[00323] Mais preferivelmente, R<sup>87</sup> é selecionado de um grupo consistindo em C<sub>1-10</sub> alquila reto e ramificado; C<sub>3-10</sub> ciclo alquila; C<sub>6-10</sub> alcarila e aralquila.

[00324] Mesmo mais preferivelmente, R<sup>87</sup> é selecionado do grupo consistindo em um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, benzila, e benzila substituído e halo fenila.

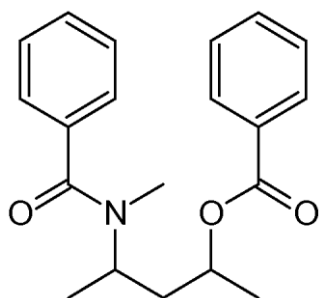
[00325] Mais preferivelmente, R<sup>87</sup> é metila, etila, propila, isopropila, benzila ou fenila; e mesmo mais preferivelmente, R<sup>87</sup> é metila, etila ou propila.

[00326] Sem ser limitados aos mesmos, particulares exemplos dos compostos de fórmula (XI) são as estruturas mostradas em fórmulas (XII) - (XXII). Por exemplo, a estrutura na Fórmula (XII) pode corresponder a benzoato de 4-[benzoil (metil) amino] pentan-2-íla; Fórmula (XII) a benzoato de 3-[benzoil (ciclo hexil) amino]-1-fenil butila; Fórmula (XIV) a benzoato de 3-[benzoil (propano-2-il) amino]-1-fenil butila; Fórmula (XV) a benzoato de 4-[benzo (propano-2-il) amino] penta-2-ila; Fórmula (XVI) a benzoato de 4-[benzoil (metil) amino]-1,1,1-triflúor pentan-2-ila; Fórmula (XVII) a dibenzoato de 3-(metil amino)-1,3-difenil propano-1-ol; Fórmula (XVIII) a dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metil amino) heptan-3-ol; Fórmula (XIX) a benzoato de 4-[benzoil (etil) amino] pentan-2-ila; Fórmula (XX) a dibenzoato de 3-(metil) amino propano-1-ol; Fórmula (XXI) a dibenzoato de 3-(metil) amino-2,2-dimetil propano-1-ol; Fórmula (XXII) a (4-metoxi) benzoato de 4-(metil amino) pentan-2-ila.

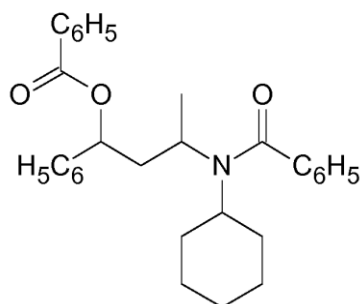
[00327] Foi surpreendentemente verificado que a composição catalisadora compreendendo o composto de fórmula (XI) como um doador de elétrons interno mostra melhor controle de estereoquímica e permite preparação de poliolefinas, particularmente de polipropilenos tendo distribuição de peso molecular mais ampla e maior isotaticidade.

[00328] Preferivelmente, a composição catalisadora de acordo com a invenção compreende o composto tendo fórmula (XI) como o único doador interno de elétrons em uma composição catalisadora Ziegler-Natta.

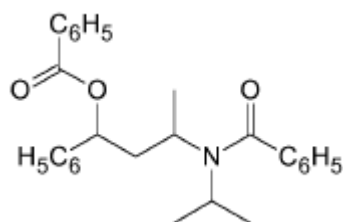
[00329] Os compostos de fórmula (XII), (XIX), (XXII) e (XVIII) são os doadores internos de elétrons mais preferidos na composição catalisadora de acordo com a presente invenção quando eles permitem preparação de poliolefinas tendo a distribuição de peso molecular mais ampla e maior isotaticidade. Os baixos valores de faixa de fluxo de fusão (MFR) dos polímeros obtidos através de uso de composições catalisadoras de acordo com a presente invenção, isto é, MFR menor que 6 dg/minuto, menor que 4 dg/minuto e mesmo menor que 3 dg/minuto indicam aperfeiçoada estabilidade de processo em termos de produção de polímeros tendo valores de MFR estáveis.



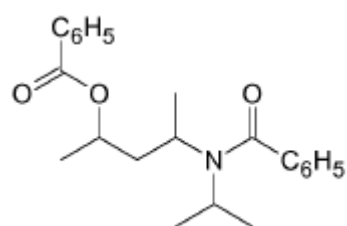
Fórmula (XII)



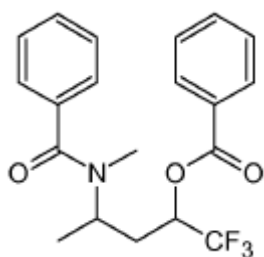
Fórmula (XIII)



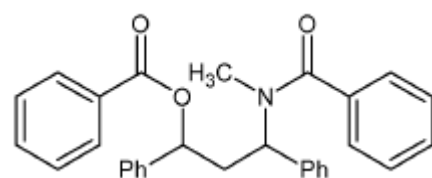
Fórmula (XIV)



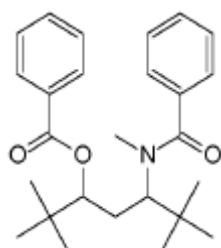
Fórmula (XV)



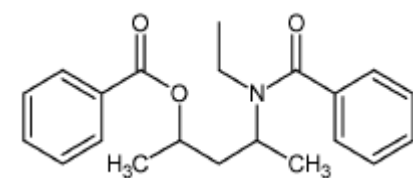
Fórmula (XVI)



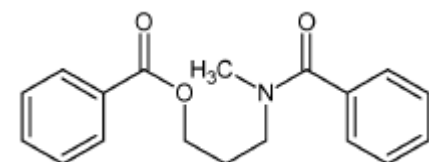
Fórmula (XVII)



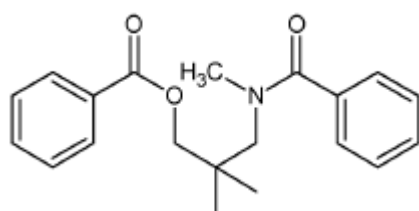
Fórmula (XVIII)



Fórmula (XIX)

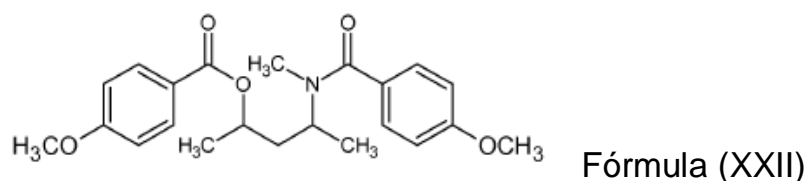


Fórmula (XX)



Fórmula (XXI)





[00330] O composto de acordo com a fórmula (XI) pode ser fabricado através de qualquer processo conhecido na técnica. Neste sentido, é feita referência a J. Chem. Soc. Perkin trans. I 1994, 537-543 e a Org. Synth. 1967, 47, 44. Estes documentos mostram uma etapa a) de contato de uma 2,4-dicetona substituída com uma amina substituída na presença de um solvente para render uma  $\beta$ -enamino cetona; seguido por etapa b) de contato de  $\beta$ -enamino cetona com um agente redutor na presença de um solvente para render um  $\gamma$ -amino álcool. A 2,4-dicetona substituída e a amina substituída podem ser aplicadas na etapa a) em quantidades variando de 0,5 a 2,0 moles, preferivelmente de 1,0 a 1,2 moles. O solvente em etapas a) e b) pode ser adicionado em uma quantidade de 5 a 15 volumes, baseado na quantidade total da dicetona, preferivelmente de 3 a 6 volumes. A razão molar de  $\beta$ -enamino cetona para dicetona na etapa b) pode ser de 0,5 para 6, preferivelmente de 1 para 3. A razão molar de agente de redução para  $\beta$ -enamino cetona na etapa b) pode ser de 3 para 8, preferivelmente de 4 para 6; o agente de redução pode ser selecionado do grupo compreendendo sódio metálico,  $\text{NaBH}_4$  em ácido acético, liga de Ni-Al. Preferivelmente, o agente redutor é sódio metálico porque é um reagente barato.

[00331] O  $\gamma$ -amino álcool que pode ser usado para fabricação de composto (XI) pode ser sintetizado como descrito na literatura e também mencionado aqui acima ou este composto pode ser diretamente adquirido comercialmente e usado como um material de partida em uma reação para obter o composto representado por fórmula (XI). Particularmente, o  $\gamma$ -amino álcool pode ser reagido com um cloreto de benzoíla substituído ou não substituído na presença de

uma base para obter o composto representado por fórmula (XI) (aqui também referida como etapa c), independente de se  $\gamma$ -amino álcool foi sintetizado como descrito na literatura ou comercialmente adquirido). A razão molar entre o cloreto de benzoíla substituído ou não substituído e o  $\gamma$ -amino álcool pode variar de 2 para 4, preferivelmente de 2 para 3. A base pode ser qualquer composto químico básico que seja capaz de desprotonar o  $\gamma$ -amino álcool. A dita base pode ter um  $pK_a$  de pelo menos 5; ou pelo menos 10 ou preferivelmente entre 5 e 40, onde  $pK_a$  é uma constante já conhecida por aqueles versados na técnica como o logaritmo negativo da constante de dissociação ácida  $k_a$ . Preferivelmente, a base é piridina; a trialkil amina, por exemplo, trietil amina; ou um hidróxido de metal, por exemplo, NaOH, KOH. Preferivelmente, a base é piridina. A razão molar entre a base e o  $\gamma$ -amino álcool. Preferivelmente, a base é piridina. A razão molar entre a base e o  $\gamma$ -amino álcool pode variar de 3 para 10, preferivelmente de 4 para 6.

[00332] O solvente usado em qualquer uma de etapas a), b) e c) pode ser selecionado a partir de quaisquer solventes orgânicos, tais como tolueno, dicloro metano, 2-propanol, ciclo hexano ou misturas de quaisquer solventes orgânicos. Preferivelmente, é usado tolueno em cada uma de etapas a), b) e c). Mais preferivelmente, uma mistura de tolueno e 2-propanol é usada na etapa b). O solvente na etapa c) pode ser adicionado em uma quantidade de 3 a 15 volumes, preferivelmente de 5 a 10 volumes baseado no  $\gamma$ -amino álcool.

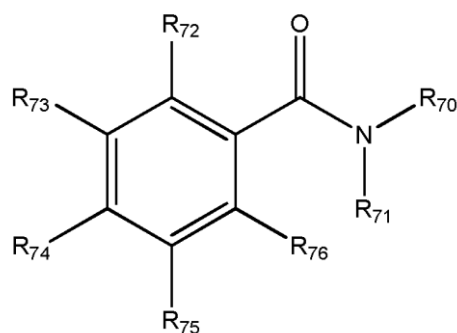
[00333] A mistura de reação em qualquer uma das etapas a), b) e c) pode ser agitada através do uso de qualquer tipo de agitadores convencionais para mais que cerca de 1 hora, preferivelmente por mais que cerca de 3 horas e mais preferivelmente por mais que cerca de 10 horas, porém menos que cerca de 24 horas. A temperatura de reação em qualquer uma de etapas a) e b) pode ser a temperatura

ambiente, isto é, de cerca de 15 a cerca de 30°C, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 25°C. A temperatura de reação na etapa c) pode variar entre 0 a 10°C, preferivelmente entre 5 e 10°C. A mistura de reação em qualquer uma de etapas a), b) e c) pode ser refluxada por mais de cerca de 10 horas, preferivelmente por mais de cerca de 20 horas mas menos que cerca de 40 horas ou até a reação ser completada (término de reação pode ser medido por cromatografia de gás, GC).

[00334] A mistura de reação de etapas a) e b) então pode ser deixada resfriar para temperatura ambiente, isto é, em uma temperatura de cerca de 15 a cerca de 30°C, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 25°C. O solvente e qualquer excesso de componentes podem ser removidos em qualquer uma de etapas a), b) e c) através de qualquer processo conhecido na técnica, tal como evaporação ou lavagem. O produto obtido em qualquer uma de etapas b) e c) pode ser separado da mistura de reação através de qualquer processo conhecido na técnica, tal como através de extração sobre sais de metais, por exemplo, sulfato de sódio.

[00335] A razão molar do doador interno de fórmula (XI) para o magnésio para ser de 0,02 para 0,5. Preferivelmente, esta razão molar está entre 0,05 e 0,2.

[00336] Uma benzamida pode ser usada como doador interno. Apropriados compostos têm uma estrutura de acordo com a fórmula X:



[00337] R<sup>70</sup> e R<sup>71</sup> são, cada um independentemente, selecionados

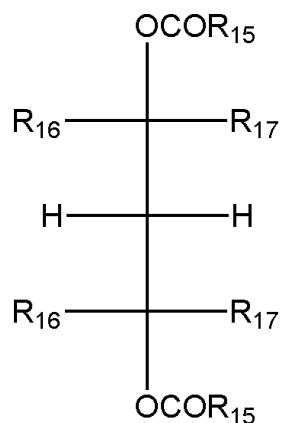
de hidrogênio ou um alquila. Preferivelmente, o dito alquila tem entre 1 e 6 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-3 átomos de carbono. Mais preferivelmente,  $R^{70}$  e  $R^{71}$  são, cada um, independentemente, selecionados de hidrogênio ou metila.

[00338]  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio, um heteroátomo (preferivelmente um haleto), ou um grupo hidrocarbila, selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 10 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-8 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00339] Apropriados exemplos não limitantes de "benzamidas" incluem benzamida ( $R^{70}$  e  $R^{71}$  são ambos hidrogênio e cada um de  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  é hidrogênio) também representada como BA-2H ou metil benzamida ( $R^{70}$  é hidrogênio e cada um de  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  é hidrogênio) também representada como BA-HMe ou dimetil benzamida ( $R^{70}$  e  $R^{71}$  são metila e cada um de  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  é hidrogênio) também representada como BA-2Me. Outros exemplos incluem mono etil benzamida, dietil benzamida, metil etil benzamida, 2-(triflúor metil) benzamida, N,N-dimetil-2-(triflúor metil) benzamida, 3-(trifluor metil) benzamida, N,N-dimetil-3-(triflúor metil) benzamida, 2,4-diidroxil-N-(2-hidróxi etil) benzamida, N-(1H-benzotriazol-1-il metil) benzamida, 1-(4-etil benzoil) piperazina, 1-benzoil piperidina.

[00340] Como discutido em WO 201124063 1,5-diésteres de acordo com fórmula XXV podem ser usados como doadores internos. Estes 1,5-diésteres têm dois centros quirais em seus átomos de carbono C2

e C4. Existem quatro isômeros, sendo o isômero meso 2R, 4S, os isômeros meso 2S, 4R e os isômeros 2S, 4S e 2R, 4R. Uma mistura de todos eles é chamada diéster "rac".



Fórmula XXV

[00341]  $\text{R}^{15}$  é independentemente um grupo hidrocarbila selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00342]  $\text{R}^{16}$  e  $\text{R}^{17}$  são diferentes com relação um ao outro. Ambos os grupo  $\text{R}^{16}$  podem ser idênticos ou diferentes. Ambos os grupos  $\text{R}^{17}$  podem ser idênticos ou diferentes. Os grupos  $\text{R}^{16}$  e  $\text{R}^{17}$  são independentemente selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, e grupo hidrocarbila selecionado independentemente, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode estar substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o

dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono.

[00343] Um exemplo de um composto de acordo com a fórmula XXV é dibenzoato de pentanodiol.

[00344] O composto de acordo com a Fórmula XXV tem dois centros estéreos (em C2 e C4), compreende dois assim chamados centros estéreos cada um originando duas diferentes configurações e assim um total de quatro estereoisômeros. Existem dois conjuntos de diastereômeros (ou diastereoisômeros), cada compreendendo dois enantiômeros. Enantiômeros diferem em ambos centros estéreos e são por isso imagens de espelho um do outro.

[00345] Os grupos  $R^{16}$  e  $R^{17}$  podem ser trocados em posição. Em outras palavras, a imagem de espelho do composto de Fórmula XXV tendo os dois grupos  $R^{17}$  à esquerda da estrutura. O composto na fórmula XXV é o meso-isômero (2R,4S) enquanto a imagem de espelho (não mostrada) é o meso-isômero (2S,4R). O composto de Fórmula XXV, é um meso-isômero, isto é, ele contém dois centros estéreos (centros quirais) mas não é quiral.

[00346] Os seguintes dois outros isômeros são possíveis: um isômero (2S,4S) (não mostrado), um isômero (2R,4R) (não mostrado). R e S ilustram os centros quirais das moléculas como conhecidos por aqueles versados na técnica. Quando uma mistura de 2S, 4S e 2R, 4R está presente, isto é chamado "rac". Estes doadores internos são mostrados em detalhes em WO 2013/124063 que mostra projeções Fischer de todos os isômeros.

[00347] Em uma concretização, pelo menos um grupo de  $R^{16}$  e  $R^{17}$  pode ser selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio, um grupo  $C_{1-10}$  alquila linear ou ramificado,  $C_{3-10}$  ciclo alquila,  $C_{6-10}$  arila, e  $C_{7-10}$  alcarila ou aralquila. Mais preferivelmente, pelo menos um grupo de  $R^{16}$  e  $R^{17}$  é selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, e halo

fenila.

[00348] Preferivelmente, tanto  $R^{16}$  como  $R^{17}$  representa hidrogênio. Mais preferivelmente,  $R^{16}$  e  $R^{17}$  representam um grupo metila ou etila. É particularmente preferido quando qualquer um de  $R^{16}$  e  $R^{17}$  representa hidrogênio e o outro representa um grupo metila ou etila.

[00349]  $R^{15}$  é preferivelmente independentemente selecionado de grupos contendo anel benzeno, tal como fenila, fenila substituído com alquila, alcóxi ou halogênio; opcionalmente o átomo(s) de carbono sobre o anel benzeno estando substituído com um heteroátomo de oxigênio e/ou átomo de nitrogênio; alquenila ou fenila substituído com alquenila, tal como vinila, propenila, estirila; alquila, tal como metila, etila, propila, etc.

[00350] Mais preferivelmente,  $R^{15}$  representa um grupo fenila. É particularmente preferido meso dibenzoato de pentano-2,4-diol (mPDDDB).

[00351] O sistema catalisador de acordo com a presente invenção inclui um cocatalisador. Como aqui usado, um "cocatalisador" é um termo conhecido na técnica no campo de catalisadores de Ziegler-Natta e é reconhecido ser uma substância capaz de converter o procatalisador em um catalisador de polimerização ativo. Genericamente, o cocatalisador é um composto organo metálico contendo um metal do grupo 1, 2, 12 ou 13 do Sistema Periódico dos Elementos (Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, CRC Press, 1989-1990).

[00352] O cocatalisador pode incluir qualquer composto conhecido na técnica para ser usado como "cocatalisador", tais como hidretos, alquilas, ou arilas de alumínio, lítio, zinco, estanho, cádmio, berílio, magnésio, e suas combinações. O cocatalisador pode ser um cocatalisador alumínio hidrocarbila representado pela fórmula  $R^{20}_3Al$ .

[00353]  $R^{20}$  é selecionado independentemente de um hidrogênio ou

um hidrocarbila, selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais suas combinações. O dito grupo hidrocarbila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído. O dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila pode conter um ou mais heteroátomos. Preferivelmente, o dito grupo hidrocarbila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono. Com a condição de que pelo menos um  $R^{20}$  seja um grupo hidrocarbila. Opcionalmente, dois ou três grupos  $R^{20}$  estão ligados em um radical cíclico formando uma estrutura heterocíclica.

[00354] Exemplos não limitantes de apropriados grupos  $R^{20}$  são: metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, t-butila, pentila, neopentila, hexila, 2-metil pentila, heptila, octila, isooctila, 2-etil hexila, 5,5-dimetil hexila, nonila, decila, isodecila, undecila, dodecila, fenila, fenetila, metóxi fenila, benzila, tolila, xilila, naftila, metil naftila, ciclo hexila, ciclo heptila, e ciclo octila.

[00355] Apropriados exemplos dos compostos alumínio hidrocarbila como cocatalisador incluem alumínio tri-isobutila (TIBA), alumínio tri-hexila, hidreto de di-isobutil alumínio (DIBALH), hidreto de di-hexil alumínio, diidreto de isobutil alumínio, diidreto de hexil alumínio, alumínio di-isobutil hexila, di-hexil alumínio isobutila, alumínio trimetila, alumínio trietila, alumínio tripropila, alumínio tri-isopropila, alumínio tri-n-butila, alumínio trioctila, alumínio tridecila, alumínio tridodecila, alumínio tribenzila, alumínio trifenila, alumínio trinaftila, e alumínio tritolila. Em uma concretização, o cocatalisador é selecionado de alumínio trietila, alumínio tri-isobutila, alumínio tri-hexila, hidreto de di-isobutil alumínio, e hidreto de di-hexil alumínio. Mais preferivelmente, alumínio trimetila, alumínio trietila, alumínio tri-isobutila, e/ou alumínio



trioctila. Mais preferivelmente, alumínio trietila (abreviado como TEAL).

[00356] O cocatalisador também pode ser um composto alumínio hidrocarbila representado pela fórmula  $R^{21}_mAlX^{21}_{3-m}$ .

[00357]  $R^{21}$  é um grupo alquila. O dito grupo alquila pode ser linear, ramificado ou cíclico. O dito grupo alquila pode ser substituído ou não substituído. Preferivelmente, o dito grupo alquila tem entre 1 e 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 1-12 átomos de carbono, mesmo mais preferivelmente entre 1 e 6 átomos de carbono.

[00358] Exemplos não limitantes de apropriados grupos  $R^{21}$  são: metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, t-butila, pentila, neopentila, hexila, 2-metil pentila, heptila, octila, isooctila, 2-etil hexila, 5,5-dimetil hexila, nonila, decila, isodecila, undecila, e dodecila.

[00359]  $X^{21}$  é selecionado do grupo consistindo em fluoreto ( $F^-$ ), cloreto ( $Cl^-$ ), brometo ( $Br^-$ ) ou iodeto ( $I^-$ ) ou um alcóxido ( $RO^-$ ). O valor para m é preferivelmente 1 ou 2.

[00360] Exemplos não limitantes de apropriados compostos haleto de alumínio para cocatalisador incluem tetraetil di-aluminoxano, metil aluminoxano, isobutil aluminoxano, tetra isobutil aluminoxano, metóxido de dietil alumínio, cloreto de di-isobutil alumínio, dicloreto de metil alumínio, cloreto de dietil alumínio, dicloreto de etil alumínio e cloreto de dimetil alumínio.

[00361] Exemplos não limitantes de apropriados compostos incluem tetraetil dialuminoxano, metil aluminoxamino, isobutil aluminoxano, tetraiso butil dialuminoxano, etóxido de dietil alumínio, cloreto di-isobutil alumínio, dicloreto de metil alumínio, cloreto de dietil alumínio, dicloreto de etil alumínio e cloreto de dimetil alumínio.

[00362] Preferivelmente, o cocatalisador é alumínio trietila. A razão molar de alumínio para titânio pode ser de cerca de 5:1 a cerca de 500:1 ou de cerca de 10:1 a cerca de 200:1 ou de cerca de 15:1 a cerca de 150:1 ou de cerca de 20:1 a cerca de 100:1. A razão molar

de alumínio para titânio é preferivelmente cerca de 45:1.

[00363] A invenção também se refere a um processo para fabricação de sistema catalisador através de contato de um pró-catalisador do tipo Ziegler-Natta, um cocatalisador e o doador externo de elétrons de acordo com a presente invenção. O pró-catalisador, o cocatalisador e o doador externo podem ser contatados em qualquer maneira conhecida por aqueles versados na técnica; e também como aqui descrito, mais especificamente como nos Exemplos.

[00364] A invenção ainda refere-se a um processo para fabricação de uma poliolefina através de contato de uma olefina com o sistema catalisador de acordo com a presente invenção. O pró-catalisador, o cocatalisador, o doador externo e a olefina podem ser contatados em qualquer maneira conhecida por aqueles versados na técnica; e também como aqui descrito.

[00365] Por exemplo, o doador externo no sistema catalisador de acordo com a presente invenção pode ser complexado com o cocatalisador e misturado com o pró-catalisador (pré-mistura) antes de contato entre a composição catalisadora e a olefina. O doador externo também pode ser adicionado independentemente para o reator de polimerização. O pró-catalisador, o cocatalisador, e o doador externo podem ser misturados ou de outro modo combinados antes de adição ao reator de polimerização.

[00366] Contato de olefina com o sistema catalisador de acordo com a presente invenção pode ser feito sob condições padrões de polimerização, conhecidas por aqueles versados na técnica. Ver, por exemplo, Pasquini, N. (ed.) "Polypropylene handbook" 2<sup>nd</sup> edition, Carl Hanser Verlag Munich, 2005. Chapter 6.2 e referências ali citadas.

[00367] O processo de polimerização pode ser um processo de polimerização de fase gasosa, uma pasta ou de volume, operando em um ou mais de um reator. Um ou mais monômeros olefina podem ser

introduzidos em um reator de polimerização para reação com a composição catalisadora e para formação de um polímero baseado em olefina (ou um leito fluidizado de partículas de polímero).

[00368] No caso de polimerização em uma pasta (fase líquida), um agente de dispersão está presente. Apropriados agentes de dispersão incluem, por exemplo, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, hexano (por exemplo, isso- ou n-), heptano (por exemplo, isso- ou n-), octano, ciclo hexano, benzeno, tolueno, xileno, propileno líquido e/ou suas misturas. A polimerização tal como, por exemplo, a temperatura e tempo de polimerização, pressão de monômero, evitar contaminação de catalisador, escolha, de meio de polimerização em processos de pasta, o uso de ainda ingredientes (como hidrogênio) para controle de massa molar de polímero, e outras condições são bem conhecidas por aqueles versados na técnica. A temperatura de polimerização pode variar dentro de amplos limites e está, por exemplo, para polimerização de propileno, entre 0°C e 120°C, preferivelmente entre 40°C e 100°C. A pressão durante (co)polimerização de (propileno) está, por exemplo, entre 0,1 a 6 MPa, preferivelmente entre 1-4 MPa.

[00369] Vários tipos de poliolefinas são preparados tais como homopoliolefinas, copolímeros randômicos e poliolefina heterofásica. Para a última, e especialmente polipropileno heterofásico, é observado o seguinte.

[00370] Copolímeros de propileno heterofásicos são genericamente preparados em um ou mais reatores, através de polimerização de propileno e opcionalmente uma ou mais outras poliefinas, por exemplo, etileno, na presença de um catalisador e subsequente polimerização de uma mistura de propileno -alfa-olefina. Os resultantes materiais poliméricos podem mostrar fases múltiplas (dependendo de razão de monômero), mas a específica morfologia

depende do processo de preparação e razão de monômero. Os copolímeros de propileno heterofásicos empregados no processo de acordo com a presente invenção podem ser produzidos usando qualquer técnica convencional conhecida por aqueles versados na técnica, por exemplo, polimerização de processo de multiestágios, como polimerização de volume, polimerização de fase gasosa, polimerização de pasta, polimerização de solução ou qualquer combinação das mesmas. Quaisquer sistemas catalisadores convencionais, por exemplo, Ziegler-Natta ou metalloceno pode ser usado, Tais técnicas e catalisadores são descritos, por exemplo, em WO06/010414; Polypropylene and other Polyolefins, por Ser van der Vem, Studies in Polymer Science 7, Elsevier 1990; WO06/010414, US4399054 e US4472524.

[00371] A massa molar da poliolefina obtida durante a polimerização pode ser controlada através de adição de hidrogênio ou qualquer outro agente conhecido ser apropriado para o propósito durante a polimerização. A polimerização pode ser realizada em um modo contínuo ou em bateladas. Processos de polimerização de pasta, de volume e de fase gasosa, processos de estágios múltiplos de cada um destes tipos de processos de polimerização, ou combinações dos diferentes tipos de processos de polimerização em um processo de múltiplos estágios são aqui contemplados. Preferivelmente, o processo de polimerização é um processo de fase gasosa de estágio simples ou um multiestágios, por exemplo, um processo de fase gasosa de dois estágios, por exemplo, onde em cada estágio seja usado um processo de fase gasosa seja usado ou incluindo um reator de pré-polimerização separado (pequeno).

[00372] Exemplos de processos de polimerização de fase gasosa incluem reatores de leito agitado e sistemas de reator de leito fluidizado; tais processos são bem conhecidos na técnica. Sistemas

reatores de polimerização de olefina de fase gasosa típicos tipicamente compreendem um vaso reator para o qual um monômero(s) olefina e um sistema catalisador podem ser adicionados e que contem um leito agitado de partículas de polímero crescendo. Preferivelmente, o processo de polimerização é um processo de fase gasosa de estágio simples ou multiestágios, por exemplo, um processo de fase gasosa de 2 estágios onde em cada estágio é usado um processo de fase gasosa.

[00373] Como aqui usado, "polimerização de fase gasosa" é a maneira de um meio fluido ascendente, o meio fluido contendo um ou mais monômeros, na presença de um catalisador através de um leito fluidizado de partículas de polímero mantidas em um estado fluidizado pelo meio de fluidização opcionalmente auxiliado por agitação mecânica. Exemplos de polimerização de fase gasosa são de leito fluido, leito agitado horizontal e leito agitado vertical.

[00374] "Leito fluido", "fluidizado", ou "fluidização" é um processo de contato de gás - sólido onde uma pérola de partículas de polímero finamente divididas é elevada e agitada por uma corrente ascendente de gás opcionalmente auxiliada por agitação mecânica. Em um "leito agitado" velocidade de gás a montante é menor que o limite de fluidização.

[00375] Um reator de polimerização de fase gasosa típico (ou reator de fase gasosa) inclui um vaso (isto é, o reator), o leito fluidizado, um sistema de descarga de produto e pode incluir um agitador mecânico, uma placa de distribuição, tubulação de entrada e saída, um resfriador de gás de ciclo ou trocador de calor. O vaso pode incluir uma zona de reação e pode incluir uma zona de redução de velocidade, que está localizada acima de zona de reação (viz. O leito). O meio de fluidização pode incluir gás propileno e pelo menos um outro gás tal como uma olefina e/ou um gás carreador tal como hidrogênio ou

nitrogênio. O contato po ocorrer por meio de alimentação de composição catalisadora no reator de polimerização e introdução de olefina no reator de polimerização. Em uma concretização, o processo inclui contato de olefina com um cocatalisador. O cocatalisador pode ser misturado com o pró-catalisador (pré-mistura) antes de introdução do pró-catalisador no reator de polimerização. O cocatalisador também pode ser adicionado ao reator de polimerização independentemente do pró-catalisador. A introdução independente do cocatalisador no reator de polimerização pode ocorrer (substancialmente) simultaneamente com a alimentação de pró-catalisador.

[00376] A olefina de acordo com a invenção pode ser selecionada de mono- e diolefinas contendo de 2 a 40 átomos de carbono. Apropriados monômeros olefina incluem alfaolefinas, tais como etileno, propileno, alfaolefinas tendo entre 4 e 20 átomos de carbono (viz. C4-20), tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno e semelhantes; diolefinas C4-C20, tais como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-vinil-2-norborneno (VNB), 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e dicitopentadieno; compostos aromáticos vinila tendo entre 8 e 40 átomos de carbono (viz. C8-C40) incluindo estireno, o-, m- e p-metil estireno, divinil benzeno, vinil bifenila, vinil naftaleno; e compostos aromáticos vinila C8-C40 substituídos com halogênio tais como cloro estireno e flúor estireno.

[00377] Preferivelmente, a olefina é propileno ou uma mistura de propileno e etileno, para resultar em um polímero baseado em propileno, tal como homopolímero de propileno ou copolímero de olefina - propileno. A olefina pode ser uma alfaolefina tendo até 10 átomos de carbono, tal como etileno, butano, hexano, heptano, octeno. Um copolímero de propileno é aqui pretendido incluir ambos, assim chamados copolímeros randômicos que tipicamente têm teor de

comonômero relativamente baixo, por exemplo, até 10 moles %, assim como os assim como os assim chamados copolímeros PP de impacto ou copolímeros PP heterofásicos compreendendo maiores teores de comonômero, por exemplo, de 5 a 80 moles %, mais tipicamente de 10 a 60 moles %. Os copolímeros PP de impacto são realmente combinações de diferentes polímeros propileno; tais copolímeros podem ser produzidos em um ou dois reatores e podem ser combinações de um primeiro componente de baixo teor de comonômero e alta cristalinidade, e um segundo componente de alto teor de comonômero tendo baixa cristalinidade ou mesmo propriedades semelhantes a borracha. Tais copolímeros randômicos e de impacto são bem conhecidos por aqueles versados na técnica. Um copolímero randômico de propileno - etileno pode ser produzido em um reator. Copolímeros PP de impacto podem ser produzidos em dois reatores: homopolímero de polipropileno pode ser produzido em um primeiro reator; o conteúdo do primeiro reator é subsequentemente transferido para um segundo reator no qual etileno (e opcionalmente propileno) é introduzido. Isto resulta em produção de um copolímero de propileno - etileno (isto é, um copolímero de impacto) no segundo reator.

[00378] A presente invenção também se refere a uma poliolefina, preferivelmente um polipropileno obtido ou obtenível através de um processo, compreendendo contato de uma olefina, preferivelmente propileno ou uma mistura de propileno e etileno com o pró-catalisador de acordo com a presente invenção. Os termos polipropileno e polímero baseado em propileno são aqui usados intercambiavelmente. O polipropileno pode ser um homopolímero de propileno ou uma mistura de propileno e etileno, tal como um copolímero baseado em propileno, por exemplo, copolímero propileno - olefina heterofásico; copolímero de propileno - olefina randômico, preferivelmente a olefina

nos copolímeros baseados em propileno sendo uma olefina C2, ou C4-C6, tal como etileno, butileno, penteno ou hexeno. Tais (co)polímeros baseados em propileno são conhecidos por aqueles versados na técnica; eles também são descritos acima.

[00379] A presente invenção também se refere a uma poliolefina, preferivelmente um polímero baseado em propileno obtido ou obtível através de um processo como aqui descrito acima, compreendendo contato de propileno ou uma mistura de propileno e etileno com um sistema catalisador de acordo com a presente invenção.

[00380] Em uma concretização, a presente invenção refere-se à produção de um homopolímero de polipropileno. Para um tal polímero, propriedades tais como isotaticidade e rigidez e emissão podem ser importantes.

[00381] "Teor de comonômero" ou "teor de C2" no contexto da presente invenção significa a porcentagem em peso (% em peso) de respectivamente comonômero ou etileno incorporado no peso de polímero total obtido e medido com FT-IR. O processo de FT-IR foi calibrado usando dados de NMR.

[00382] MFR é preferivelmente de cerca de 0,01 g/10 minutos a cerca de 2000 g/10 minutos, ou de cerca de 0,01 g/ 10 minutos a cerca de 1000 g/10 minutos; ou de cerca de 0,1 g/10 minutos a cerca de 500 g/10 minutos, ou de cerca de 0,5 g/10 minutos a cerca de 150 g/10 minutos, ou de cerca de 1 g/10 minutos a cerca de 100 g/10 minutos.

[00383] O polímero de olefina obtido na presente invenção é considerado ser um polímero termoplástico. A composição de polímero termoplástico de acordo com a invenção também pode conter um ou mais de aditivos usuais, como aqueles mencionados acima, incluindo estabilizadores, por exemplo, estabilizadores térmicos, antioxidantes, estabilizadores de UV; corantes, como pigmentos e corantes;



clarificadores; modificadores de tensão superficial; lubrificantes; retardadores de chama; agentes de aperfeiçoamento de fluxo; plastificantes; agentes antiestéticos; modificadores de impacto; agentes de sopro; materiais de enchimento e agentes de reforço; e/ou componentes que aperfeiçoam ligação interfacial entre polímero e material de enchimento, tal como polipropileno maleatado, no caso de polímero termoplástico ser uma composição de polipropileno. Aqueles versados na técnica podem facilmente selecionar qualquer combinação apropriada de aditivos e quantidades de aditivos sem indevida experimentação.

[00384] A quantidade de aditivos depende de seu tipo e função; tipicamente é de cerca de 0 a cerca de 30% em peso; preferivelmente de 0 a cerca de 20% em peso; mais preferivelmente de 0 a cerca de 10% em peso e mais preferivelmente de 0 a cerca de 5% em peso baseado na composição total. A soma de todos os componentes adicionados em um processo para formar as poliolefinas, preferivelmente os polímeros de base de propileno ou suas composições deve adicionar até 100% em peso.

[00385] A composição de polímero termoplástico da invenção pode ser obtida através de mistura de um ou mais dos polímeros termoplásticos com um ou mais aditivos através de uso de quaisquer meios apropriados. Preferivelmente, a composição de polímero termoplástico da invenção é fabricada em uma forma que permite fácil processamento em um artigo formado em uma etapa subsequente, como em forma de pelota ou grânulo. A composição pode ser uma mistura de diferentes pelotas ou partículas; como uma combinação de um polímero termoplástico e uma batelada mestre de composição de agente de nucleação, ou uma combinação de pelotas de um polímero termoplástico compreendendo um dos dois agentes de nucleação e uma partícula compreendendo o outro agente de nucleação,

possivelmente pelotas de um polímero termoplástico compreendendo o dito outro agente de nucleação. Preferivelmente, a composição de polímero termoplástico da invenção está em forma de pelota ou grânulo como obtida através de mistura de todos os componentes em uma aparelhagem como um extrusor; a vantagem sendo uma composição com concentrações homogêneas e bem definidas dos agentes de nucleação (e outros componentes).

[00386] A invenção também se refere ao uso das poliolefinas, preferivelmente os polímeros baseados em propileno (também chamados polipropilenos) de acordo com a invenção em moldagem de injeção, moldagem de sopro, moldagem de extrusão, moldagem de compressão, moldagem, moldagem de injeção de parede fina, etc., por exemplo, em aplicações de contato com alimento.

[00387] Além disso, a invenção refere-se a um artigo conformado compreendendo a poliolefina, preferivelmente o polímero baseado em propileno de acordo com a presente invenção.

[00388] A poliolefina, preferivelmente o polímero baseado em propileno de acordo com a presente invenção pode ser transformado em artigos (semi) acabados conformados usando uma variedade de técnicas de processamento. Exemplos de apropriadas técnicas de processamento incluem moldagem de injeção, moldagem de compressão de injeção, moldagem de injeção de parede fina, e moldagem de compressão de extrusão. Moldagem de injeção é amplamente usada para produção de artigos tais como, por exemplo, capas e fechamentos, baterias, baldes, recipientes, partes exteriores automotivas como para-choques, partes interiores automotivas como painéis de instrumentos, ou partes automotivas sob o capô. Extrusão é, por exemplo, amplamente usada para produção de artigos, como bastões, folhas, filmes e tubos. Moldagem de injeção de parede fina pode, por exemplo, ser usada para fabricação de aplicações de

embalagem de parede fina para segmentos de alimentos e não alimentos. Isto inclui baldes e recipientes e tubos de margarina / gorduras amarelas e copos de laticínios.

[00389] É notado que a invenção refere-se a todas as combinações possíveis de características recitadas nas reivindicações. Características descritas na descrição ainda podem ser combinadas.

[00390] Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes para propósitos de ilustração, é entendido que tal detalhe é unicamente para aquele propósito e variações podem ser feitas ali por aqueles versados na técnica sem fugir do espírito e escopo da invenção como definidos nas reivindicações.

[00391] Ainda é notado que a invenção refere-se a todas as combinações possíveis de características aqui descritas, são preferidas em particular aquelas combinações de características que estão presentes nas reivindicações.

[00392] Ainda é notado que o termo 'compreendendo' não exclui a presença de outros elementos. Entretanto, também é para ser entendido que a descrição de um produto compreendendo certos componentes também mostra um produto consistindo nestes componentes. Similarmente, também é para ser entendido que uma descrição de um processo compreendendo certas etapas também mostra um processo consistindo nestas etapas.

[00393] A invenção será ainda elucidada com os exemplos que se seguem sem ser limitada aos mesmos.

#### Breve Descrição das Figuras

[00394] Figura 1 (Fig. 1) mostra o teor de oligômero versus o log (MFR) de homopolímeros de propileno produzidos usando catalisador I e diferentes doadores externos.

[00395] Figura 2 (Fig. 2) mostra o teor de oligômero versus o log (MFR) de homopolímeros de propileno produzidos usando catalisador

II e diferentes doadores externos.

### Experimental

#### Pró-catalisador I

[00396] Pró-catalisador I é preparado de acordo com o processomostrado em US 4 866 022. Esta patente mostra um componente catalisador compreendendo um produto formado através de: A. formação de uma solução de uma espécie contendo magnésio a partir de um carbonato de magnésio ou um carboxilato de magnésio; B. precipitação de partículas ólidas a partir de tal solução contendo magnésio através de tratamento com um haletyo de metal de transição e um organo silano tendo uma fórmula:  $R_nSiR'_{4-n}$ , onde  $n = 0$  a  $4$  e onde  $R$  é hidrogênio ou um radical alquila, haloalquila ou arila contendo um a cerca de dez átomos de carbono ou um radical halo silila ou um radical haloalquil silila contendo um a cerca de oito átomos de carbono, e  $R'$  é OR ou um halogênio; C. reprecipitação de ditas partículas sólidas a partir de uma mistura contendo um éter cíclico; e D. tratamento de partículas reprecipitadas com um compoisto de metal de transição e um doador de elétrons. Este processo para preparação de um catalisador é incorporado no presente pedido de patente por referência.

#### Pró-catalisador II

[00397] Pró-catalisador II foi preparado de acordo com o processo descrito em US 5 093 415 de Dow. Esta patente mostra um processo aperfeiçoado para preparação de um catalisador. O dito processo inclui uma reação entre tetracloreto de titânio, ftalato de di-isobutila, e dietóxido de magnésio para obtenção de um material sólido. Este material sólido é então feito pasta com tetracloreto de titânio em um solvente e cloreto de ftaloíla é adicionado. A mistura de reação é aquecida para obtr um material sólido que é feito novamente pasta em um solvente com tetracloreto de titânio. Novamente este foi aquecido e um sólido coletado. Novamente o sólido foi feito pasta uma vez mais

em uma solução de tetracloreto de titânio para obter um catalisador.

### Pró-catalisador III

#### A. Etapa de formação de Grignard

[00398] Um frasco agitado, adaptado com um condensador de refluxo e um funil, foi enchido com pulverizado de magnésio (24,3 g). O frasco foi colocado sob nitrogênio. O magnésio foi aquecido a 80°C por 1 hora, após o que éter dibutílico (DBE, 150 mL), iodo (0,03 g) e n-cloro butano (4 mL) foram adicionados sucessivamente. Após a cor do iodo ter desaparecido, a temperatura foi elevada para 80°C e uma mistura de n-cloro butano (110 mL) e éter dibutílico (750 mL) foi lentamente adicionada por 2,5 horas. A mistura de reação foi agitada por outras 3 horas a 80°C. Então a agitação e aquecimento foram interrompidos e a pequena quantidade de matéria sólida foi deixada depositar por 24 horas. Através de decantação de solução incolor acima de precipitado, uma solução de cloreto de butil magnésio (produto de reação de etapa A) com uma concentração de 1,0mol Mg/L foi obtida.

#### B. Preparação do produto de reação intermediário

[00399] 250 mL de éter dibutílico foram introduzidos em um reator de 1 L adaptado com um agitador de impulsão e dois defletores. O reator foi aquecido com termostato para 35°C e a velocidade de agitação foi mantida em 200 rpm. Então 360 mL de uma solução resfriada (para 15°C) do produto de reação de Grignard como preparada em A e 180 mL de uma solução resfriada (para 15°C) de 38 mL de tetraetóxi silano (TES) em 142 mL de DBE foram dosados no reator por 400 minutos com mistura preliminar em um mini misturador de 0,15 mL de volume, que foi resfriado para 15°C por meio de água fria circulando na camisa de mini misturador. O tempo de pré-mistura foi de 18 segundos no minimisturador e o tubo de conexão entre o mini misturador e o reator. A velocidade de agitação no mini misturador foi de 1000 rpm. No término de dosagem, a mistura de reação foi mantida

a 35°C por 0,5 horas. Então o reator foi aquecido para 60°C e mantido nesta temperatura por 1 hora. Então a agitação foi interrompida e a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido por decantação. A substância sólida foi lavada três vezes usando 300 mL de heptano. Como um resultado, um produto de reação sólido branco foi obtido e suspenso em 200 mL de heptano.

[00400] Sob uma atmosfera inerte de nitrogênio a 20°C um frasco de vidro de 250 mL equipado com um agitador mecânico é enchido com uma pasta de 5 g do produto de reação de etapa B dispersos em 60 mL de heptano. Subsequentemente, uma solução de 0,86 mL de metanol (MeOH/Mg = 0,5 mol) em 20 mL de heptano é dosada sob agitação durante 1 hora. Após manutenção de mistura de reação a 200°C por 30 minutos a pasta foi lentamente deixada aquecer para 300°C por 30 minutos e mantida nesta temperatura por outras 2 horas. Finalmente o líquido sobrenadante é decantado do produto de reação sólido que foi lavado uma vez com 90 mL de heptano a 300°C.

#### C. Preparação do Pró-catalisador

[00401] Um reator foi colocado sob nitrogênio e 125 mL de tetracloreto de titânio foram adicionados ao mesmo. O reator foi aquecido a 90°C e uma suspensão, contendo cerca de 5,5 g do suporte obtido na etapa C em 15 mL de heptano, foram adicionados ao mesmo sob agitação. A mistura de reação foi mantida a 90°C por 10 minutos. Então benzoato de etila foi adicionado (razão molar 4 EB/Mg = 0,15). A mistura de reação foi mantida por 60 minutos. Então a agitação foi interrompida e a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido por decantação, após o que o produto sólido foi lavado com cloro benzeno (125 mL) a 90°C por 20 minutos. A solução de lavagem foi removida por decantação, após o que uma mistura de tetracloreto de titânio (62,5 mL) e cloro benzeno (62,5 mL) foi adicionada. A mistura de reação foi mantida a 90°C por 30 minutos.

Após o que a agitação foi interrompida e a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido por decantação, após o que uma mistura de tetracloreto de titânio (62,5 mL) e cloro benzeno (62,5 mL) foi adicionada. Então ftalato de di-n-butila (DBP) (razão molar de DBP/Mg = 0,15) em 3 mL de cloro benzeno foi adicionado ao reator e a temperatura de mistura de reação foi aumentada para 115°C. A mistura de reação foi mantida em 115°C por 30 minutos. Após o que a agitação foi interrompida e a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido por decantação, após o que uma mistura de tetracloreto de titânio (62,5 mL) e cloro benzeno (62,5 mL) foi adicionada. A mistura de reação foi mantida em 115°C por 30 minutos, após o que a substância sólida foi deixada depositar. O sobrenadante foi removido por decantação e o sólido foi lavado cinco vezes usando 150 mL de heptano a 600°C, após o que o pró-catalisador, suspenso em heptano, foi obtido.

#### Experimentos de polimerização de propileno em batelada

[00402] Experimentos de polimerização de propileno (Tabela 1) foram realizados usando pró-catalisadores I, II e III descritos acima. Alumínio trietila foi usado como cocatalisador, e vários doadores de elétrons externos (ED) foram empregados. Experimentos foram realizados em diferentes razões molares de H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>. Exemplos representados com CE são exemplos comparativos que não estão de acordo com a presente invenção.

[00403] A copolimerização de propileno e etileno foi realizada em um reator de aço inoxidável com um volume de 1800 mL. Sob uma atmosfera de nitrogênio, o cocatalisador (TEAL) e pró-catalisador sintetizado de acordo com o procedimento descrito acima e o doador de elétrons externo foram dosados para o reator como soluções ou pastas em heptano. 10-15 mg de pró-catalisador foram empregados. A razão molar de cocatalisador para titânio (a partir de pró-catalisador)

foi fixada para 160, e a razão de Si/Ti foi fixada para 9. Durante esta dosagem, a temperatura de reator foi mantida abaixo de 30°C. Subsequentemente, o reator foi pressurizado usando uma razão fixa de propileno e hidrogênio, e a temperatura e pressão foram elevadas para seus pontos fixados (70°C e 20 barg). Após o ponto fixado de pressão ser atingido, a polimerização foi continuada por 60 minutos. Durante a reação de polimerização a composição de capa de gás de propileno e hidrogênio foi controlada usando medidores de fluxo de massa e controle de GC em linha. Após ter atingido o tempo de polimerização o reator foi despressurizado e resfriado para condições ambientes. O polímero de propileno assim obtido foi removido do reator e estocado em bolsas de alumínio. Os pulverizados de polímeros foram pré-misturados com os aditivos (quantidades em produto final: 2000 ppm estabilizador térmico, 2000 ppm de estabilizador de processo e 900 ppm de estearato de Ca) e extrudados em fitas usando um mini compositor.

Abreviações e processos de medição:

[00404] Com doador-C é pretendido: ciclo hexil metil dimetóxi silano

[00405] Com doador-D é pretendido: dicitlopentil dimetóxi silano.

[00406] - rendimento de PP, kg/g é a quantidade de polipropileno obtida por grama de sistema catalisador.

[00407] - H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> é a razão molar de hidrogênio para propileno na capa de gás do reator, medida por cromatografia gasosa em-linha.

[00408] - teor de oligômero refere-se à quantidade em ppm em uma amostra de polímero dos oligômeros hidrocarbonetos C<sub>6</sub>-C<sub>33</sub>, que tipicamente se originam do material de baixo peso molecular na composição de polímero. Dessorção térmica destes oligômeros a partir de amostras de polímero foi realizada usando um Markes TD100. Uma amostra pesada de 50-100 mg da fita de polímero produzida foi carregada em um tubo de metal inerte. Este tubo foi brevemente



purgado em temperatura ambiente usando hélio. O tubo foi aquecido para 200°C e um gás carreador foi passado sobre a amostra de polímero fundido por 30 minutos. Com saída do tubo, o gás carreador foi passado através de um sifão frio, condensando os componentes voláteis liberados do polímero. Subsequentemente, o sifão frio foi rapidamente aquecido para 250°C e os voláteis foram injetados em um Agilent GC, usando uma coluna CP-SIL5 GC (25 metros) para separação dos componentes individuais. Identificação dos componentes foi realizada usando um detector MS e quantificação foi realizada usando um detector de FID.

Tabela 1. Dados de análise e polimerização

Exp#nr	Catalisador	Doador Externo	rendimento de PP Kg/g cat	MFR dg/minuto	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> (mol : mol)	Teor de oligômero Ppm
CE1	I	DiPDMS	11,77	44,84	0,0647	1735
CE2	I	DiPDMS	13,8	27,92	0,0434	1291
1	I	nPTES	7,38	38,68	0,0226	950
CE3	I	DiPDMS	15,79	74,71	0,0814	2286
CE4	I	Doador-C	13,63	65,96	0,0706	2036
CE5	I	Doador-D	18,09	63,79	0,1498	2200
2	I	nPTES	11,7	72,16	0,0238	1206
CE6	I	DiPDMS	12,09	127,9	0,1271	2415
3	I	nPTES	9,25	148,7	0,0476	1536
4	I	nPTES	5,69	293,0	0,0804	1834
CE7	II	DiPDMS	16,67	69,54	0,0606	1487
CE8	II	Doador-C	14,89	71,22	0,0622	1521
CE9	II	Doador-D	19,41	58,26	0,1233	2101
5	II	nPTES	13,72	66,65	0,0168	878
CE10	II	nPTMS	17,40	75,24	0,0445	1254
CE11	II	DiPDMS	15,15	112,1	0,0821	1927
6	II	nPTES	10,08	125,5	0,0336	755
CE12	II	nPTMS	17,46	116,1	0,0602	1711
CE13	III	DiPDMS	22,71	44,60	0,0582	1589
CE14	III	nPTMS	11,57	40,90	0,0396	1266

[00409] A partir das figuras 1 e 2, e os dados da Tabela 1 acima, é

claro que com catalisadores I e II, o uso de nPTES como doador externo resulta em materiais com menor teor de oligômero comparados a materiais com similares valores de MFR, fabricados usando outros doadores. Também para catalisador II, o material produzido usando nPTMS mostra maior teor de oligômero que um material com similar faixa para o valor de MFR produzido usando nPTES como doador externo. Isto pode ser observado quando comparando CE12 com Exemplo 6 e quando comparando CE10 com Exemplo 5.

[00410] Por isso, com o doador externo de Fórmula IV: nPTES, é possível obter polipropileno (homopolímeros) tendo menores emissões (como mostrado pelo menor teor de oligômero) do que polipropileno tendo valores MFR similares com um diferente doador externo.

[00411] Por isso em um outro aspecto, a invenção refere-se a um polímero baseado em propileno, tal como homopolímero de propileno ou copolímero de propileno - olefina, por exemplo, copolímero de propileno - etileno, por exemplo, tendo um teor de etileno baseado em copolímero de propileno - etileno na faixa de 1 a 10% em peso, por exemplo, na faixa de 1 a 8, por exemplo, na faixa de 1 a 5% em peso; ou copolímeros de propileno heterofásicos,

[00412] - tendo um índice de escoamento de fusão na faixa de 30 a 1000, por exemplo, de 40 a 500 como determinado de acordo com o processo discutido acima;

[00413] - uma razão do teor de oligômero em ppm para o  $\log(\text{índice de fluxo de fusão})$  de menos que 1650, por exemplo, de menos que 1550, onde o teor de oligômero é medido de acordo com o processo discutido acima;

[00414] - onde em  $\log(\text{MFR}) = 2,1$ , o teor de oligômero é de menos que 1850 ppm, onde isto é determinado como discutido acima.

## REIVINDICAÇÕES

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

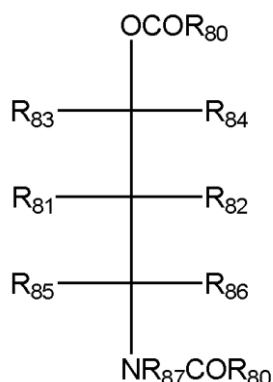
prover um suporte baseado em magnésio;

opcionalmente ativar o dito suporte baseado em magnésio;

contatar o dito suporte baseado em magnésio com uma espécie catalítica tipo Ziegler-Natta, e um ou mais doadores de elétrons internos para obter um pró-catalisador, e

contatar o dito pró-catalisador com um cocatalisador e pelo menos um doador externo;

em que o pelo menos um doador de elétrons externo é n-propil trietóxi silano e em que o doador interno é selecionado de amino benzoatos representados pela Fórmula XI:



Fórmula XI

em que:

$\text{R}^{80}$ ,  $\text{R}^{81}$ ,  $\text{R}^{82}$ ,  $\text{R}^{83}$ ,  $\text{R}^{84}$ ,  $\text{R}^{85}$ , e  $\text{R}^{86}$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em grupo hidrogênio,  $\text{C}_{1-10}$  alquila reto ou ramificado;  $\text{C}_{3-10}$  cicloalquila;  $\text{C}_{6-10}$  arila; e  $\text{C}_{7-10}$  alcarila e aralquila;

em que  $\text{R}^{81}$  e  $\text{R}^{82}$  são, cada, um átomo de hidrogênio e  $\text{R}^{83}$ ,  $\text{R}^{84}$ ,  $\text{R}^{85}$  e  $\text{R}^{86}$  são selecionados independentemente de um grupo consistindo em um grupo  $\text{C}_{1-10}$  alquila reto e ramificado;  $\text{C}_{3-10}$  cicloalquila;  $\text{C}_{6-10}$  arila; e  $\text{C}_{7-10}$  alcarila e aralquila, preferivelmente de

uma C<sub>1-10</sub> alquila reta ou ramificada e mais preferivelmente de um grupo metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila; em que quando um de R<sup>83</sup> e R<sup>84</sup> e um de R<sup>85</sup> e R<sup>86</sup> tem pelo menos um átomo de carbono, então o outro de R<sup>83</sup> e R<sup>84</sup> e de R<sup>85</sup> e R<sup>86</sup> é cada um átomo de hidrogênio;

em que R<sup>87</sup> é selecionado de um grupo consistindo em um grupo hidrogênio, metila, etila, propila, isopropila, butila, t-butila, fenila, benzila, benzila substituída, e halofenila; e

em que R<sup>80</sup> é selecionado do grupo consistindo em C<sub>6-10</sub> arila; e C<sub>7-10</sub> alcarila e aralquila; preferivelmente, R<sup>80</sup> é um grupo fenila, benzila, naftila, orto-tolila, para-tolila ou anisol substituído ou não substituído, e mais preferivelmente R<sup>80</sup> é fenila.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(i) preparar um suporte baseado em magnésio através de aquecimento de um composto de magnésio carbonatado da fórmula MgR'R"xCO<sub>2</sub> em que R' é um grupo alcóxido ou arilóxido, R" é um grupo alcóxido, grupo arilóxido ou halogênio, e x tem um valor entre cerca de 0,1 e 2,0 para uma temperatura acima de 100°C por um período de tempo suficiente para causar completa perda de CO<sub>2</sub>;

(ii) contatar o produto resultante com um haleto de titânio tetravalente como a espécie catalítica tipo Ziegler-Natta na presença de um halo hidrocarboneto e um doador de elétrons interno; e

(iii) contatar o produto resultante halogenado com um haleto de titânio tetravalente; e contatar o dito produto obtido com um cocatalisador e pelo menos um doador externo; em que o pelo menos um doador de elétrons externo é n-propil trietóxi silano.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de preparar um suporte baseado em magnésio através de halogenação de um composto de

magnésio da fórmula  $MgR'R''$ , em que  $R'$  e  $R''$  são grupos alcóxido contendo de 1 a 8 átomos de carbono, com tetracloreto de titânio, na presença de:

(1) um halo hidrocarboneto aromático contendo 6 a 12 átomos de carbono e de 1 a 2 átomos de halogênio e;

(2) um éster de ácido policarboxílico derivado de um álcool monoídrico ramificado ou não ramificado contendo de 1 a 12 átomos de carbono, e um composto aromático monocíclico ou policíclico contendo de 8 a 20 átomos de carbono e dois grupos carboxila que são ligados a átomos de carbono orto da estrutura de anel e

contatar o produto obtido com um cocatalisador e pelo menos um doador externo; em que o pelo menos um doador de elétrons externo é n-propil trietóxi silano.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

preparar o suporte baseado em magnésio através de formação de uma solução de uma espécie contendo magnésio a partir de um carbonato de magnésio ou um carboxilato de magnésio,

precipitar as partículas sólidas a partir de tal solução contendo magnésio através de tratamento com um haleto de metal de transição e um organo silano tendo a fórmula:  $R_nSiR'_{4-n}$ , em que  $n = 0$  a 4 e em que  $R$  é hidrogênio ou uma alquila, uma haloalquila ou um radical arila contendo um a cerca de dez átomos de carbono ou um radical halo silila ou um radical haloalquil silila contendo um a cerca de oito átomos de carbono, e  $R'$  é OR ou um halogênio reprecipitando tais partículas sólidas de uma mistura contendo um éter cíclico e

contatar o produto obtido com um cocatalisador e pelo menos um doador externo; em que o pelo menos um doador de elétrons externo é n-propil trietóxi silano.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracteriza-

do pelo fato de que compreende as etapas de:

(A) prover o dito pró-catalisador obtenível via um processo compreendendo as etapas de:

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

(ii) opcionalmente contatar  $Mg(OR^1)_xX^{2-x}$  sólido obtido na etapa (i) com pelo menos um composto de ativação selecionado do grupo formado por doadores de elétrons de ativação e compostos alcóxidos de metais de fórmula  $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$  ou  $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ , para obter um segundo produto intermediário; em que  $M^1$  é um metal selecionado do grupo consistindo em Ti, Zr, Hf, Al ou Si;  $M^2$  é um metal sendo Si;  $v$  é a valência de  $M^1$  ou  $M^2$ ;  $R^2$  e  $R^3$  são, cada um, grupo hidrocarbila linear, ramificado ou cíclico selecionado independentemente de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila ou alquil arila, e uma ou mais combinações dos mesmos; em que o dito grupo hidrocarbila pode ser substituído ou não substituído, pode conter um ou mais heteroátomos, e preferivelmente tem entre 1 e 20 átomos de carbono;

(iii) contatar o primeiro ou o segundo produto de reação intermediário, obtido respectivamente na etapa (i) ou (ii), com um

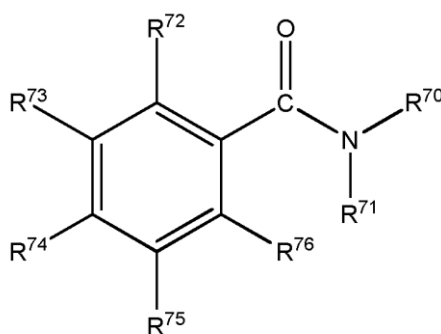
composto de Ti contendo halogênio e opcionalmente um doador de elétrons interno para obter o dito pró-catalisador;

(B) contatar o dito pró-catalisador com um cocatalisador e pelo menos um doador de elétrons externo sendo n-propil trietóxi silano.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que é essencialmente livre de ftalato.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o doador de elétrons interno é selecionado do grupo consistindo em: benzoato de 4-[benzoil (metil amino)] pentan-2-ila; dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metil amino) heptan-3-ol; benzoato de 4-[benzoil (etil amino)] pentan-2-ila, bis-(4-metóxi) benzoato) de 4-(metil amino) pentan-2-ila; benzoato de 3-[benzoil (ciclo hexil) amino]-1-fenil butila; 3-[benzoil (propan-2-il) amino]-1-fenil butila; 4-[benzoil (metil amino)-1,1,1-triflúor pentan-2-ila; dibenzoato de 3-(metil amino)-1,3-difenil propan-1-ol; dibenzoato de 3-(metil) amino propano-1-ol; dibenzoato de 3-(metil) amino-2,2,-dimetil propano-1-ol, e bis-(4-metóxi) benzoato) de 4-(metil amino) pentan-2-ila.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o doador de elétrons interno é ativado por um ativador, preferivelmente em que o ativador é uma benzamida de acordo com a fórmula X,



Fórmula X

em que: R<sup>70</sup> e R<sup>71</sup> são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio ou uma alquila, preferivelmente uma alquila tendo entre 1 e 6 átomos de carbono; R<sup>72</sup>, R<sup>73</sup>, R<sup>74</sup>, R<sup>75</sup>, R<sup>76</sup> são, cada um independentemente, selecionados de hidrogênio, um heteroátomo tal como um haleto, ou um grupo hidrocarbila selecionado, por exemplo, de grupos alquila, alquenila, arila, aralquila, alcóxi carbonila, ou alquil arila, e uma ou mais combinações dos mesmos, em que preferivelmente o ativador é N,N-dimetil benzamida, em que preferivelmente a benzamida de acordo com a fórmula X está presente no pró-catalisador em uma quantidade de 0,1 a 4% em peso como determinado usando HPLC, por exemplo, de 0,1 a 3,5% em peso, por exemplo, de 0,1 a 3% em peso, por exemplo, de 0,1 a 2,5% em peso, por exemplo, de 0,1 a 2,0% em peso, por exemplo, de 0,1 a 1,5% em peso.

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

10. Processo para preparação de uma poliolefina, caracterizado pelo fato de contatar pelo menos uma olefina, preferivelmente polipropileno ou uma mistura de propileno e etileno com o sistema catalisador, como definido na reivindicação 9.

11. Poliolefina, caracterizado pelo fato de que é obtida ou obtenível através de processo como definido na reivindicação 10.



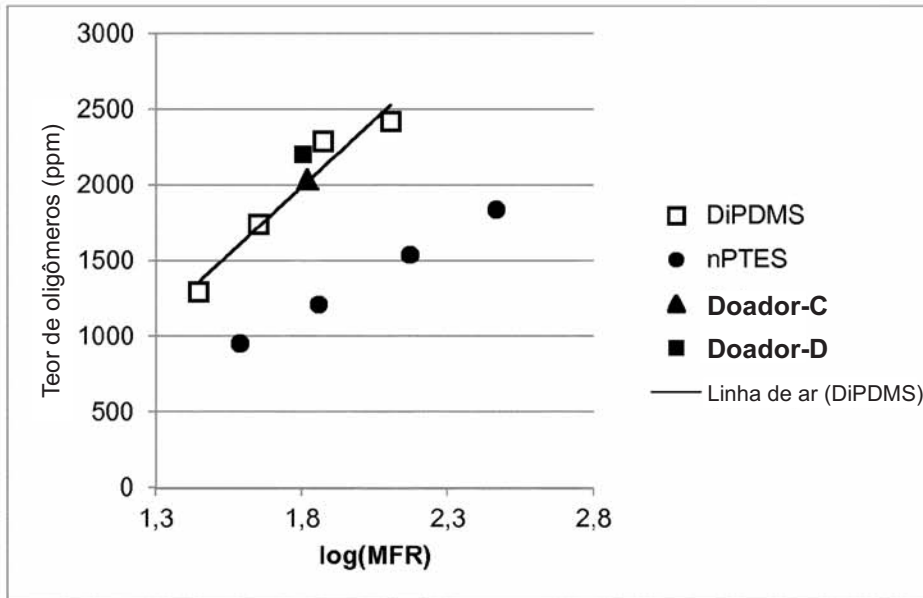


Fig. 1.

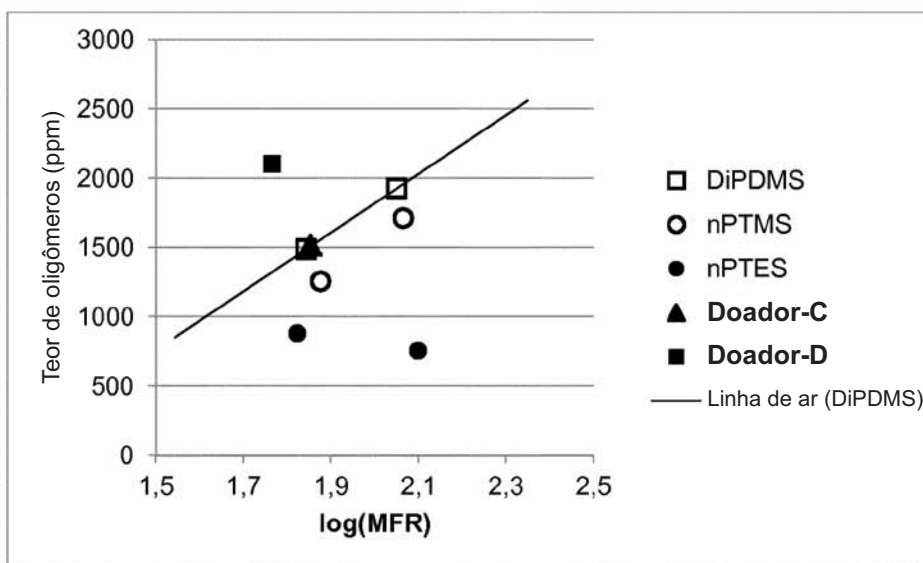


Fig. 2.