



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) *Número de Publicação:* PT 863919 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08F004/603 A C08F010/00 B

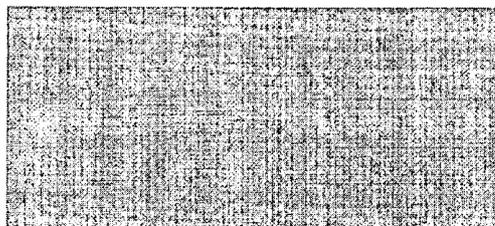
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.10.25</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1995.11.27 US 7609 P</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.09.16</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.11.15</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> THE DOW CHEMICAL COMPANY 2030 DOW CENTER MIDLAND, MI 48674 US</p> <p>W.R. GRACE & CO.-CONN 1114 AVENUE OF THE AMERICAS NEW YORK, NEW YORK 10036 US</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> DAVID R. NEITHAMER US PETER N. NICKIAS US EDMUND M. CARNAHAN US MICHAEL J. CARNEY US KENG-YU SHIH US</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO RUA VITOR CORDON, N° 14 - 3° 1200 LISBOA PT</p>
--	--

(54) *Epígrafe:* CATALISADOR SOBRE SUPORTE CONTENDO UM ACTIVADOR IMOBILIZADO QUE FORMA CATIÕES

(57) *Resumo:*

CATALISADOR SOBRE SUPORTE CONTENDO UM ACTIVADOR IMOBILIZADO QUE FORMA CATIÕES



DESCRIÇÃO

"CATALISADOR SOBRE SUPORTE CONTENDO UM ACTIVADOR IMOBILIZADO QUE FORMA CATIÕES"

Esta invenção diz respeito a suportes e a catalisadores sobre suporte deles obtidos, que são úteis para a polimerização de olefinas. Mais especialmente, a invenção diz respeito a suportes tais que incluam um composto activador que se encontre quimicamente ligado ou imobilizado sobre o suporte. A invenção também diz respeito à preparação de tais materiais de suporte e catalisadores sobre suporte e à sua utilização num processo de polimerização de olefinas.

Foram descritos diversos catalisadores sobre suporte de formação de catiões para utilização em processos de polimerização de olefinas. Na WO-A-9109882 descreveu-se um composto catalisador sobre suporte preparado combinando i) um derivado bis(ciclopentadienílico) de um metal que contenha pelo menos um ligando capaz de reagir com um protão, ii) um componente activador que inclua um catião capaz de doar um protão e um anião volumoso e lábil, capaz de estabilizar o catião metálico formado em resultado da reacção entre o composto metálico e o componente activador, e iii) um material de suporte do catalisador. O material de suporte pode ser submetido a um tratamento térmico ou químico de desidratação. Em alguns dos exemplos adicionou-se trietilalumínio com esta finalidade. A densidade máxima em massa dos polímeros formados utilizando os catalisadores sobre suporte descritos na WO-A-9109882 era de 0,17 g/cm³. As eficiências dos catalisadores que foram descritas eram menos do que satisfatórias para aplicação comercial.

Na WO-A-9403506 descreve-se um catalisador iônico sobre suporte preparado combinando i) um derivado metálico de monociclopentadienilo, ii) um componente activador incluindo um catião que reagirá irreversivelmente com pelo menos um ligando contido no referido composto metálico e um anião, sendo o anião referido um complexo aniônico quimicamente estável e não nucleófilo, e iii) um material de suporte do catalisador. Opcionalmente pode pré-polimerizar-se o catalisador iônico sobre suporte com um monómero olefínico. Podia também tratar-se o material de suporte com um organo-aditivo hidrolisável, de preferência um derivado alquílico de um elemento do Grupo 13, tal como trietilalumínio. Neste documento também se descreve a utilização de tais catalisadores iônicos sobre suporte num processo de polimerização em fase gasosa. De forma desvantajosa, as eficiências dos catalisadores obtidas na WO-A-9403506 eram da mesma forma insuficientes para utilização comercial.

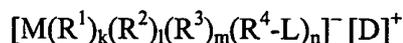
Na US-A-5.299.636 revelaram-se catalisadores de metaloceno sobre suportes, nos quais o metaloceno se encontrava quimicamente ligado a materiais de suporte, incluindo sílica, alumina, argila, alumina fosfatada, e suas misturas. Na US-A-5.427.991 revelaram-se determinados suportes de catalisadores que incluíam espécies polianiónicas constituídas por grupos aniônicos não co-ordenantes quimicamente ligados a um núcleo contendo componentes poliméricos com ligações cruzadas. Na sua coluna 19, linhas 4-12, esta referência descrevia a característica pretendida de se mascararem ou protegerem os grupos hidroxilo no substrato pelos tratamentos químicos habituais. No entanto, mascarar ou proteger os grupos hidroxilo antes da reacção com o reagente aniônico não co-ordenante torna-os inertes a reacções subsequentes, dessa forma anulando o propósito da invenção. Levar a cabo a acção de mascarar ou proteger depois da reacção com o reagente aniônico não co-ordenante interfere de forma desvantajosa com as espécie aniônicas não co-

ordenantes.. Na Figura 8, postulou-se um esquema alternativo que inclui funcionalizarem-se os grupos hidroxilo superficiais por uma reacção com p-bromofenil(trimetoxi)silano. Não se providenciou nenhum ensinamento sobre a característica desejável de se reduzir a quantidade da funcionalidade de hidroxilo superficial de sílica abaixo de 1,0 mmol/g. Para além disso, naquela referência não consta nenhuma revelação sobre formar-se uma funcionalidade reactiva de silano em vez da funcionalidade de p-bromofenilsiloxano. Pelas razões acima expostas, reputa-se a revelação dessa publicação, no que toca a materiais de partida baseados em sílica ou alumina, como inoperante ou deficiente.

É revelada em numerosas referências técnicas anteriores a preparação dos catalisadores catiónicos homogéneos utilizando compostos activadores formadores de catiões. Na EP-A-0277004 e na US-A-5.064.802 revela-se a utilização de sais de ácidos de Brönsted capazes de formar catiões por transferência de hidrogénio. Na EP-A-0277003, revela-se um processo semelhante utilizando aniões volumosos contendo diversos átomos de boro. Na WO-A-9323412 revelam-se activadores formadores de catiões de sal de carbónio. Na US-A-5.321.106 ensina-se a utilização de activadores oxidantes de sais catiónicos e na USSN 304.314, arquivada a 12 de Setembro de 1994 (que corresponde à WO-A-9608519, publicada a 21 de Março de 1996), ensina-se a utilização de activadores catiónicos de sais de sililo. Uma característica desvantajosa desses catalisadores homogéneos, quando são suportados através de técnicas normais de absorção física sobre a superfície de um material de suporte, é que são susceptíveis de serem removidos pelos diluentes utilizados nas soluções ou suspensões habituais de polimerização, e por diluentes potencialmente presentes nos processos de polimerização em fase gasosa, tais como aqueles em que se recorre à condensação e reciclagem quer dos diluentes quer dos monómeros. Essa perda de material catalítico do suporte pode afectar prejudicialmente a densidade em massa do produto polimérico obtido.

Wm. E. L. Murray

Na EP-A-0775707, que é um documento ao abrigo do Art. 54 (3,4) do EPC, revela-se um componente de um catalisador de polimerização de olefinas que inclui um composto iónico ligado a um veículo que tenha de preferência grupos funcionais com a fórmula -OR (em que R seja hidrogénio, alquilo C₁₋₂₀, metal alquilo ou amina). O composto iónico tem a fórmula:



na qual

M seja um elemento do Grupo 13

R¹, R² e R³ são independentemente hidrocarbilo C₁₋₂₀, hidrocarbilo substituído, alcoxilo ou halogéneo;

R⁴ seja alquileno C₁₋₂₀, alquileno substituído, fenileno substituído, silanileno, silanileno substituído, silalquileno, silalquileno substituído, oxisilanileno, oxisilanileno substituído ou oxasilalalquileno;

k, l e m sejam independentemente 0 a 3, e n seja 1 a 4, desde que k+l+m+n=4;

L esteja quimicamente ligado a R⁴ e seja SiR⁵R⁶R⁷ ou R⁸R⁹R¹⁰SiYSiR¹¹R¹²;

R⁵ a R¹² sejam independentemente hidrocarbilo C₁₋₂₀, hidrocarbilo substituído, alcoxilo ou halogéneo, desde que pelo menos um de entre R⁵; R⁶ e R⁷ e pelo menos um de entre R⁸, R⁹ e R¹⁰ sejam halogéneo;

Y seja -O- ou alquileno C₁₋₂₀, alquileno substituído, fenileno, fenileno substituído ou $-(Z^1SiZ^2Z^3Z^4)_r-$;

Z¹ e Z⁴ sejam independentemente alquileno, alquileno substituído, fenileno, fenileno substituído, -O-, oxialquileno, oxialquileno substituído, oxifenileno ou oxifenileno substituído;

Z² e Z³ sejam independentemente hidrogénio, alquilo, alquilo substituído, fenilo ou fenilo substituído;

r seja um inteiro maior ou igual a 1; e

D seja um catião monovalente seleccionado de entre carbónio, anilínio, amónio, ferrocénio, fosfónio, sódio, potássio e lítio.

Não se fez qualquer tentativa para reduzir o teor em hidroxilo do material de suporte antes de o fazer reagir com o composto iónico.

Seria desejável providenciar-se um catalisador sobre suporte e um processo de polimerização que a ele recorresse, que fosse capaz de produzir polímeros de olefinas a boas eficiências de catalisador. Seria também desejável obter-se um catalisador sobre suporte tal que se adaptasse à utilização em processos de polimerização em suspensão ou em fase gasosa e que fosse relativamente pouco afectado pela presença de monómero condensado ou de diluentes.

Num aspecto da invenção presente providencia-se um suporte para utilização na preparação de catalisadores sobre suporte para polimerizações de

adição, o qual inclui o produto da reacção de:

(A) um material que seja um óxido inorgânico incluindo uma matriz sólida que tenha uma área superficial de entre 10 e 1000 m²/g (tal como determinada por porosimetria de azoto utilizando o método B.E.T) e seleccionado de entre sílicas, aluminas, alumino-silicatos, aluminofosfatos, argilas ou titânias porosas, ou uma mistura de quaisquer dos anteriores, que tenha à sua superfície derivados funcionalizados silano reactivos de grupos hidroxilo, correspondendo os referidos derivados silano funcionalizados à fórmula: -OSiR₂H, na qual R, independentemente em cada ocorrência, seja hidrogénio ou hidrocarbilo C₁₋₂₀,

incluindo esse material proveniente de um óxido inorgânico funcionalizado menos do que 1,0 mmol de funcionalidade hidroxilo residual por grama, e

(B) um composto activador incluindo:

b₁) um catião que seja capaz de reagir com um composto de um metal de transição para formar um complexo de metal de transição cataliticamente activo, e

b₂) um anião compatível contendo pelo menos um substituinte com capacidade para reagir com os derivados de grupos hidroxilo com funcionalidade silano existentes à superfície do material de óxido inorgânico, assim se formando uma ligação covalente entre o anião compatível e o suporte.

Providencia-se também um sistema de catalisador sobre suporte útil na polimerização por adição de monómeros polimerizáveis por adição que inclui o suporte acima identificado; e

(C) um composto de um metal de transição contendo pelo menos um grupo ligando aniónico ligado por uma ligação π , sendo o referido composto de metal de transição capaz de reagir com o suporte acima referido por intermédio do catião b_1) para dessa forma ligar quimicamente o complexo de metal de transição cataliticamente activo ao suporte.

Sob um outro aspecto, a invenção proporciona um processo para preparar um suporte o qual inclui combinar-se o material de óxido inorgânico com o composto activador (B) para formar um suporte para um catalisador de polimerização de olefinas.

Sob ainda outro aspecto, a invenção proporciona um processo de polimerização de adição no qual um ou mais monómeros polimerizáveis por adição são postos em contacto com um sistema catalítico sobre suporte conforme esta invenção, sob condições de polimerização de adição.

Os suportes e catalisadores sobre suporte desta invenção são facilmente preparados com elevados rendimentos e eficiências. Uma característica importante é que os sistemas catalíticos preparados a partir dos componentes catalíticos acima descritos demonstram um desempenho melhorado, tal como se pode medir pela actividade catalítica e/ou pela densidade em massa do produto, em comparação com sistema catalíticos previamente conhecidos. Crê-se que isto resulta de se reduzir a quantidade de grupos hidroxilo superficiais do óxido inorgânico a menos de 1,0 mmol por grama antes da sua reacção com o composto activador B, e à utilização de grupos funcionais silano específicos reactivos como se revela em mais pormenor neste documento

Todas as referências feitas neste documento a elementos ou metais

pertencendo a um determinado Grupo, referem-se à Tabela Periódica dos Elementos publicada e com direitos de autor pela CRC Press, Inc., 1989. Além disso, qualquer referência ao Grupo ou Grupos, deverão entender-se como relativas ao Grupo ou Grupos na referida Tabela Periódica dos Elementos utilizando-se o sistema da IUPAC para numeração dos grupos.

Descobriu-se de forma surpreendente, que utilizando a combinação única de compostos activadores e suportes tal como se especifica neste documento, se pode ligar o composto activador ao suporte permanecendo ele ainda capaz de activar os catalisadores de metais de transição que são habitualmente utilizados nos processos e polimerização de adição. Podem utilizar-se os catalisadores sobre suporte presentes para se produzirem polímeros de olefinas a eficiências catalítica extremamente elevadas. De preferência os catalisadores atingem eficiências de pelo menos 1×10^5 g polímero / g metal de transição, e mais preferivelmente pelo menos 1×10^6 g polímero / g metal de transição. Para além disso, estes catalisadores sobre suporte são altamente imunes à lixiviação de catalisador nas condições habituais de processo utilizadas em polimerização em fase gasosa ou em suspensão.

Incluem-se como vantagens adicionais da utilização dos catalisadores sobre suporte presentes em processos de polimerização, o facto de a formação de depósitos de polímero sobre as paredes do reactor e sobre outras partes móveis do reactor ser evitada e o de que se obtêm polímeros com uma densidade em massa melhorada em processos de polimerização que origemem partículas. De acordo com a invenção presente, as densidades em massa melhoradas para homopolímeros e interpolímeros contendo etileno são densidades em massa de pelo menos $0,20 \text{ g/cm}^3$ e de preferência de pelo menos $0,25 \text{ g/cm}^3$.

Os suportes de óxido inorgânico para utilização na invenção presente são sílicas, aluminas, alumino-silicatos, aluminofosfatos, argilas, titânias porosas, e as suas misturas. Os óxidos inorgânicos preferidos são sílicas e aluminas. O material de suporte mais preferido de todos é sílica. O material de suporte pode assumir forma de grânulos, aglomerados, pastilhas, ou outra forma física.

Os suportes apropriados para esta invenção têm uma área superficial tal como determinada por porosidade de azoto utilizando o método de B.E.T. de entre 10 e 1000 m²/g, e de preferência de 100 a 600 m²/g. O volume dos poros do suporte, tal como determinado por adsorção de azoto, estará vantajosamente compreendido entre 0,1 e 3 cm³/g, de preferência entre 0,2 e 2 cm³/g. A dimensão média das partículas não é crítica, mas é habitualmente de entre 0,5 e 500 µm, de preferência entre 1 e 150 µm.

Sabe-se que os óxidos inorgânicos, em especial sílica, alumina e alumino-silicatos, possuem naturalmente pequenas quantidades de funcionalidade hidroxilo ligada à matriz atômica. Quando sejam utilizados para a partir deles se preparar a componente A, estes materiais são de preferência sujeitos previamente a um tratamento térmico e/ou a um tratamento químico para reduzir o conteúdo em hidroxilo a 0,001-10 mmol/g, em maior preferência a 0,01-1,0 mmol/g, em máxima preferência a 0,1-0,8 mmol/g. Levam-se habitualmente a cabo os tratamentos térmicos (calcinação) a uma temperatura de entre 150 e 900°C, de preferência a entre 300 e 850°C durante um período de entre 10 minutos a 50 horas. Incluem-se nos tratamentos químicos habituais um contacto com agentes alquilantes ácidos de Lewis tais como compostos de trihidrocarbonetil-alumínio, compostos trihidrocarbonetilcoxissilano ou agentes semelhantes. Pode detectar-se a funcionalidade hidroxilo residual pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho em Transformada de Fourier (DRIFTS IR), tal como descrito em

Fourier Transform Infrared Spectroscopy, P. Griffiths & J. de Haseth, 83, Chemical Analysis, Wiley Interscience (1986), p. 544.

Funcionaliza-se o óxido inorgânico por tratamento com um agente funcionalizante silano ou cloro-silano para lhe ligar funcionalidade reactiva de silano, tal como acima descrito. Os agentes funcionalizantes apropriados são compostos que reagem com os grupos hidroxilo superficiais do óxido inorgânico ou que reagem com os átomos de metal ou de metalóide da matriz de óxido inorgânico. Incluem-se como exemplos de agentes funcionalizantes apropriados os fenilsilano, difenilsilano, metilfenilsilano, dimetilsilano, dietilsilano, e clorodimetilssilano. Já foram descritas anteriormente técnicas para formar tais óxidos inorgânicos funcionalizados nas US-A- 3.687.920 e US-A-3.879.368.

Numa forma de concretização preferida, proporciona-se um contacto entre o silano e o óxido inorgânico, opcionalmente na presença de um diluente hidrocarboneto, na presença de uma base auxiliar, de preferência uma alquilamina C₁₋₄. Leva-se a reacção a cabo a uma temperatura de entre 0 e 110°C, de preferência entre 20 e 50°C. Em geral utiliza-se um excesso de agente funcionalizante. As quantidades relativas preferidas de agente funcionalizante em relação ao óxido inorgânico são de entre 1 e 2500 mmol/g. Como resultado da reacção de funcionalização descrita imediatamente acima, a funcionalidade hidroxilo residual do óxido inorgânico é ainda reduzida até ao nível baixo já mencionado de menos do que 1,0 mmol/g. De preferência, o conteúdo residual de hidroxilo dos suportes funcionalizados é inferior a 0,8 mmol/g, e de preferência máxima é de menos do que 0,5 mmol/g. Como característica de elevada preferência na preparação do componente (A) utiliza-se uma sílica calcinada com um conteúdo residual de hidroxilo inicial (isto é antes da funcionalização) inferior a 1,0 mmol/g, e utiliza-se entre 1 e 20 mmol de agente funcionalizante / g de sílica. A razão molar da base auxiliar utilizada em relação ao agente

funcionalizante é em geral de entre 0,7 :1 e 2,0:1. Remove-se o agente funcionalizante que não reagiu, da superfície do óxido inorgânico, de preferência, por exemplo, lavando-o com um hidrocarboneto líquido, e seca-se a fundo o suporte antes de o utilizar na preparação de catalisadores sobre suporte.

O óxido inorgânico, o suporte resultante, ou o sistema de catalisador sobre suporte podem também ser tratados com um componente de alumínio seleccionado de entre uma alumoxana ou um composto de alumínio com a fórmula AlR_3 , em que R seja hidrocarbilo C_{1-20} ou hidrocarbiloxi C_{1-20} . Incluem-se como exemplo de grupos R apropriados os metilo, metoxilo, etilo, etoxilo, propilo (todos os isómeros), propoxilo (todos os isómeros), butilo (todos os isómeros), butoxilo (todos os isómeros), fenilo e benzilo. De preferência selecciona-se o componente de alumínio de entre alumoxanas e compostos de tri(hidrocarbonetil C_{1-4})alumínio. Os compostos de alumínio de máxima preferência são as aluminoxanas, trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, e suas misturas.

As alumoxanas (também denominadas aluminóxanas) são compostos oligoméricos ou oxi- poliméricos de alumínio contendo cadeias de átomos alternantes de alumínio e oxigénio, em que o alumínio está ainda ligado a um substituinte, de preferência um grupo alquilo. Crê-se que a estrutura das aluminoxanas pode ser representada pelas fórmulas gerais $(-Al(R)-O)_m$, para aluminoxanas cíclicas, e $R_2Al-O(-Al(R)-O)_m-AlR_2$, para compostos lineares, em que R é tal como previamente definido, e m é um inteiro compreendido na gama de 1 a 50, de preferência pelo menos 4. As alumoxanas são habitualmente os produtos de reacção de água com um alquilalumínio, o qual contenha para além do grupo alquilo, grupos halogeneto ou alcoxilo. Fazendo reagir diversos compostos diferentes de alquilalumínio, tais como por exemplo trimetilalumínio e triisobutilalumínio, com água, origina as denominadas aluminoxanas modificadas

ou mistas. As alumoxanas preferidas são a metilalumoxana e a metilalumoxana modificada com pequenas quantidades de grupos alquilo C_{2-4} , em especial isobutilo. As alumoxanas contêm em geral quantidades mínimas ou substanciais dos compostos de alumínio de partida.

Na US-A-4.542.119 descreve-se técnicas especiais para a preparação de compostos do tipo das alumoxanas fazendo reagir um composto de alquilalumínio com um sal inorgânico contendo água de cristalização. Numa concretização especial preferida, leva-se um composto de alquilalumínio ao contacto com uma substância regenerável contendo água, tal como alumina ou sílica hidratadas, ou outra substância. Isto é descrito na EP-A-0338044. Desta forma pode incorporar-se a alumoxana ao suporte por reacção de um material de alumina ou sílica hidratado, o qual foi opcionalmente funcionalizado com grupos silano, siloxano, hidrocarbiloalossilano, ou cloro-silano, com um composto de tri(alquilo C_{1-10})alumínio, de acordo com técnicas conhecidas.

Um tratamento do material de óxido inorgânico por forma a que também inclua opcionalmente cargas de alumoxana ou de trialquilalumínio, para além do composto activador, passa por proporcionar um contacto daquele material, antes, depois, ou durante a adição de composto activador, abaixo, com uma alumoxana ou um composto de trialquilalumínio, em especial trietilalumínio ou tri-isobutilalumínio. Opcionalmente pode também aquecer-se a mistura sob uma atmosfera inerte durante um período e a uma temperatura suficientes para assegurar que a alumoxana ou trialquilalumínio se fixem sobre o suporte, ou pode submeter-se o componente suportante contendo a alumoxana ou o trialquilalumínio a um ou mais passos de lavagem para se lhe retirar a alumoxana ou trietilalumínio que se não fixaram ao suporte.

Para além de proporcionar o contacto entre o suporte e a

alumoxana, pode gerar-se esta alumoxana "in situ" fazendo reagir um óxido inorgânico não hidrolizado ou um óxido inorgânico humedecido com um composto de trialkilalumínio opcionalmente na presença de um diluente inerte. Um tal processo é bem conhecido dos técnicos, tendo sido descrito nas EP-A-0250600, US-A-4.912.075, e US-A-5.008.228. Os diluentes hidrocarbonetos alifáticos apropriados incluem pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, isononano, decano, ciclohexano, metilciclohexano e as combinações de dois ou mais de tais diluentes. Os hidrocarbonetos aromáticos apropriados são o benzeno, tolueno, xileno, e outros compostos aromáticos com substituintes alquila ou halogênio. Em máxima preferência, o diluente é um hidrocarboneto aromático, em especial tolueno. Depois da sua preparação pelo processo descrito, o conteúdo residual de hidroxilo é reduzido ao nível baixo pretendido de menos de 1,0 mmol de OH por grama de suporte, por uma qualquer das técnicas acima descritas.

Em geral, o componente aniônico do composto ativador B utilizado conforme a invenção presente corresponde à fórmula



na qual:

D seja um grupo de ligação que inclua funcionalidade capaz de reacção com a matriz de óxido inorgânico, com a funcionalidade residual de hidroxilo dessa matriz, ou com grupos funcionais silano reactivos do óxido inorgânico opcionalmente funcionalizado;

M' seja boro ou alumínio no estado de oxidação de 3; e

Q seja um grupo hidrocarbonetil-, hidrocarbonetiloxil-, hidrocarbonetil- fluorado, hidrocarbonetiloxil- fluorado, ou sililhidrocarbilo- fluorado com até 20 átomos que não sejam hidrogénio.

A porção catiónica do composto activador pode ser qualquer catião que seja capaz de reagir com o composto do metal de transição para formar um complexo do metal de transição cataliticamente activo. De preferência o catião será seleccionado de entre catiões de ácidos de Brønsted, catiões carbónio, catiões silício, e agentes oxidantes catiónicos.

Em máxima preferência, Q seja em cada ocorrência um grupo arilo fluorado, em especial um grupo pentafluorofenilo.

Os compostos activadores preferidos são sais com a fórmula



na qual G^{+e} seja a parte catiónica restante de um sal de um ácido de Brønsted, um catião oxidante, um ião carbónio ou um ião silício; e seja um inteiro de 1 a 3, em máxima preferência 1.

Incluem-se nos substituintes de ligação, D, grupos contendo funcionalidade de silano, siloxano, hidrocarbiloxilano, halo-silano, hidroxilo, tiol, amino, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, aldeído, cetona ou epóxido, contendo entre 1 a 1×10^6 átomos que não sejam hidrogénio, de preferência 2 a 1000 átomos que não sejam hidrogénio, e em preferência máxima de 4 a 20 átomos que não sejam hidrogénio. Nessas circunstancias, D, de preferência, seja um radical hidrocarbilo substituído com hidroxilo, mais preferivelmente um grupo arilo substituído com hidroxilo, um grupo aralquilo

substituído com hidroxilo, um grupo alquilarilo substituído com hidroxilo, um grupo alquilo substituído com hidroxilo, um grupo haloarilo substituído com hidroxilo ou um grupo haloalquilo substituído com hidroxilo, incluindo grupos de ligação poliméricos, mais preferivelmente grupos hidroxifenilo, hidroxitoluilo, hidroxibenzilo, hidroxinaftilo, hidroxibisfenilo, hidroxiciclohexilo, hidroxialquilo C₁₋₄, e hidroxipoliestirilo, ou os derivados fluorados destes grupos. Um substituinte de ligação, D, de preferência máxima, seja um grupo p-hidroxifenilo, 4-hidroxibenzilo, 6-hidroxi-2-naftilo, 4-(4'-hidroxifenil)fenilo, 4-((4'-hidroxifenil)dimetil-metileno)fenilo, ou os derivados fluorados destes grupos. Pode-se também utilizar-se um catalisador básico, tal como uma tri(alquilo C₁₋₄)amina, para auxiliar a reacção com o substrato.

Em preferência máxima, D seja um dos substituintes com substituintes hidroxilo acima listados, utilizado em combinação com uma sílica funcionalizada com um silano reactivo.

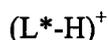
Incluem-se como exemplos ilustrativos, mas não limitantes de componentes aniónicos [DM⁺Q₃]⁻, dos compostos activadores que serão utilizados na invenção presente

- (4-hidroxifenil)borato de tris(pentafluorofenilo),
- (4-hidroxitetrafluorofenil)borato de tris(pentafluorofenilo),
- (4-hidroxifenil)borato de tris-(2,4-difluorofenilo),
- (4-hidroxifenil)borato de tris-(3,5-difluorofenilo),
- (4-hidroxifenil)borato de tris-(3,5-di-trifluorometilfenilo),
- (2-hidroxietil)borato de tris(pentafluorofenilo),
- (4-hidroxibutil)borato de tris(pentafluorofenilo),
- (4-hidroxiciclohexil)borato de tris(pentafluorofenilo),
- (4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)borato de tris(pentafluorofenilo),

Very Selen University

(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)borato de tris(pentafluorofenilo),
4-(4'-hidroxifenil)-fenilborato de tris(pentafluorofenilo),
4-(4'-hidroxi-2',6'-dimetilfenil)-fenilborato de tris(pentafluoro-
fenilo),
e hidroxinaftilborato de tris(pentafluorofenilo), todos os isómeros, em especial o
(6-hidroxi-2-naftil)borato de tris(pentafluorometilo).

Os catiões ácidos de Brønsted podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



na qual::

L* seja uma base de Lewis neutra, de preferência uma base de Lewis contendo azoto, fósforo, oxigénio ou enxofre; e (L*-H)⁺ seja um ácido de Brønsted.

São exemplos ilustrativos, embora não limitantes, de catiões ácidos de Brønsted de compostos activadores para utilização na invenção presente os catiões amónio tri-alquil-substituidos tais como trietilamónio, tripropilamónio, tri(s-butil)amónio, trimetilamónio, tributilamónio. Também são adequados os catiões N,N-dialquilanilíneo tais como N,N-dimetilanilíneo, N,N-dietilanilíneo e N,N-2,4,6-pentametilanilíneo; catiões dialquilamónio tais como di-(i-propil)-amónio e dicitlohexilamónio; catiões triarilfosfónio tais como trifenilfosfónio, tri(metilfenil)fosfónio, tri(dimetilfenil)fosfónio; dietiloxónio; dimetilsulfónio; dietilsulfónio; e difenilsulfónio.

Um segundo tipo de catião apropriado (representado como (C)⁺) é

um ião carbónio ou silílio estável contendo até 30 átomos que não sejam hidrogénio, sendo o catião capaz de reagir com um substituinte do composto do metal de transição e convertê-lo num complexo de metal de transição cataliticamente activo. Incluem-se nos exemplos apropriados de catiões carbónio os catiões tropílio, trifenilmetílio, e benzenodiazónio. Mencionaram-se anteriormente de forma geral os sais de silílio em *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, tais como por Lambert, J. S., *et al.*, *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. Os catiões silílio preferidos são os trimetilsilílio, trietilsilílio e os seus aductos substituídos com éteres.

Outro tipo adequado de catião (representado como Ox^{e+}) é um agente oxidante catiónico com uma carga de $e+$, em que e seja um inteiro entre 1 e 3.

Incluem-se nos exemplos de agentes catiónicos oxidantes: ferrocénio, ferrocénio substituído com hidrocarbilo, Ag^+ , e Pb^{2+} .

Preparam-se facilmente os compostos activadores para a utilização na invenção presente combinando um derivado metálico de um metal do Grupo 1, de um metal do Grupo 2, ou de Grignard, do substituinte funcionalizante D, ou um seu derivado mascarado deste com um precursor neutro do anião, e em seguida colocando este produto de reacção em contacto com o sal cloreto do catião a utilizar. São exemplos de derivados metálicos apropriados os sais de lítio ou de Grignard. A expressão "derivado mascarado" refere-se à bem conhecida prática de se utilizar uma funcionalidade inerte durante a preparação convertendo-a na funcionalidade reactiva pretendida num passo subsequente por métodos bem conhecidos dos especialistas técnicos. Por exemplo, pode estar presente durante a síntese um grupo trimetilsililoxilo, e subsequentemente converter-se no grupo hidroxilo pretendido por hidrólise.

O suporte da presente invenção geralmente incluem 0,001 a 10 mmol do composto activador por grama do óxido inorgânico, de preferência de 0,01 a 1 mmol/g. A utilização de quantidades muito elevadas de composto activador, torna o suporte demasiadamente dispendioso. A utilização de quantidades muito reduzidas, torna a eficiência de catálise do catalisador sobre suporte resultante inadequada. A quantidade desejável de hidroxilo residual após a reacção com o composto activador é inferior a 50 moles por cento baseado na carga do desejado complexo de metal de transição, mais preferencialmente menor do que 10 moles por cento baseado na carga do desejado complexo de metal de transição, em preferência máxima menor do que 1 moles por cento baseado na carga do desejado complexo de metal de transição.

O suporte da presente invenção pode ser armazenado ou transportado em condições inertes, tal e qual ou em suspensão num diluente inerte, tal como um alcano, ou um hidrocarboneto aromático. Este pode ser utilizado para produzir o catalisador sobre suporte da presente invenção pondo-o em contacto com um composto adequado de metal de transição e opcionalmente na presença de um diluente líquido.

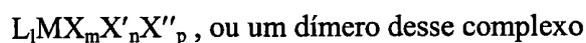
Os derivados de qualquer metal de transição incluindo os Lantanídeos, mas de preferência metais dos Grupos 3, 4 ou os Lantanídeos que estejam nos estados formais de oxidação +2, +3, ou +4 e que estejam dentro dos requisitos previamente mencionados podem ser utilizados como compostos de metal de transição adequados (C) nos catalisadores sobre suporte da presente invenção. Os compostos preferidos incluem complexos metálicos contendo de 1 a 3 grupos ligantes aniónicos de ligação π , podendo ser grupos ligantes aniónicos de ligação π cíclico ou não cíclico deslocalizadas. Exemplos destes grupos ligantes aniónicos de ligação π são os grupos dienilo, grupos alilo, grupos areno,

conjugados ou não conjugados, cíclicos ou não cíclicos. Pela expressão “ligação π ” entenda-se que o grupo ligante se encontra ligado ao metal de transição por meio de uma ligação π .

Cada átomo do grupo com ligação π deslocalizada pode ser independentemente substituído por um radical seleccionado de entre os grupos halogéneo, de hidrocarbilo, de halohidrocarbilo, e de grupos metaloides substituídos com hidrocarbilo em que o metalóide seja seleccionado do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos. Incluído na expressão “hidrocarbilo” estão os grupos alquílicos C_1 - C_{20} lineares, ramificados ou cíclicos, grupos aromáticos C_7 - C_{20} , grupos aromáticos C_7 - C_{20} alquílicos substituídos, e grupos alquílicos C_7 - C_{20} arilo substituídos. Adicionalmente, dois ou mais destes grupos podem em conjunto formar um sistema anelar fusionado ou um sistema anelar fusionado hidrogenado. Incluem-se nos grupos adequados de organo-metaloides hidrocarbilo substituídos os grupos organo-metalóides do Grupo 14 dos elementos, mono-, bi- e tri-substituídos em que cada grupo hidrocarbilo contenha de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos dos grupos adequados de organo-metaloides hidrocarbilo substituídos incluem os grupos trimetilsililo, trietilsililo, etildimetilsililo, metildietilsililo, trifetilgermilo e trimetilgermilo.

Exemplos de grupos adequados iónicos, com ligações π deslocalizadas incluem os grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, pentadienilo, ciclohexadienilo, dihidroantraceno, hexahidroantraceno, e decahidroantraceno, assim como os derivados destes com hidrocarbilo C_1 - C_{10} substituídos. Os grupos iónicos, com ligações π deslocalizados preferidos são: o ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo e o 2-metil-4-fenilindenilo.

Compostos de metais de transição adequados (C) podem ser qualquer derivado de qualquer metal de transição incluindo os Lantanídeos, mas de preferência metais dos Grupos 3, 4, ou metais de transição Lantanídeo. De maior preferência são os complexos metálicos que correspondam à fórmula:



em que:

L seja um grupo iônico, deslocalizado, ligado por uma ligação π a M, contendo até 50 átomos que não sejam hidrogénio, opcionalmente dois grupos L podem ligarem-se entre si através de um ou mais substituintes formando uma estrutura em ponte, e ainda mais opcionalmente um L pode ligar-se a X através de um ou mais substituintes de L;

M seja um metal do Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos nos estados formais de oxidação +2, +3, ou +4;

X seja um substituinte opcional, divalente com até 50 átomos que não sejam hidrogénio que em conjunto com L forme um metalociclo com M;

X' seja opcionalmente uma base neutra de Lewis contendo até 20 átomos que não sejam hidrogénio;

X'' seja, em cada ocorrência um grupo aniônico monovalente contendo até 40 átomos que não sejam hidrogénio, dois grupos X'' podem ligarem-se entre si por ligação covalente formando um grupo dianiônico divalente tendo ambas as valências ligadas a M, ou a formarem um dieno neutro, conjugado ou não conjugado, que esteja ligado a M por uma ligação π (em que

M esteja no estado de oxidação +2), ou opcionalmente ainda um ou mais grupos X'' e um ou mais grupos X' possam ligar-se entre si formando assim um grupo em que estejam ambos ligados covalentemente a M e coordenados para isso pela funcionalidade da base de Lewis;

l seja 1 ou 2;

m seja 0 ou 1;

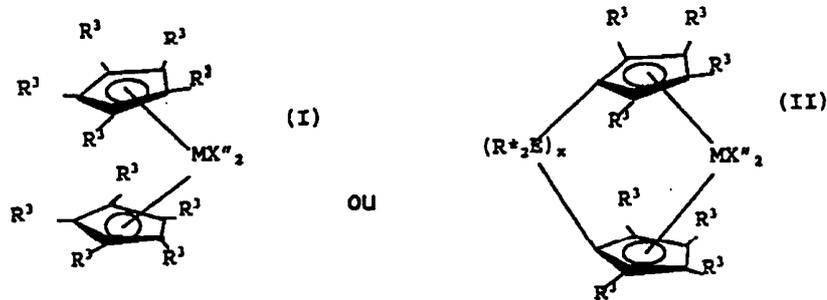
n seja um número de 0 a 3;

p seja um inteiro de 0 a 3; e

a soma, $l+m+p$, seja igual ao estado de oxidação formal de M.

Os complexos preferidos incluem os que contenham um ou dois grupos L. Estes últimos complexos incluem os que contenham um grupo de ligação em ponte ligando os dois grupos L. Os grupos de ligação em ponte preferidos são os que correspondam à fórmula $(ER^*_2)_x$ em que E seja silício ou carbono, R^* , independentemente em cada ocorrência, seja hidrogénio ou seleccionado de entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi e as suas combinações, considerando que R^* contenha até 30 átomos de carbono ou silício, e x seja de 1 a 8. De preferência, R^* , independentemente em cada ocorrência, seja metilo, benzilo, tert-butilo ou fenilo.

Exemplos dos complexos anteriores contendo bis(L) são os compostos correspondendo à fórmula:



em que:

M seja titânio, zircônio ou háfnio, preferencialmente zircônio ou háfnio, nos estados de oxidação +2 ou +4;

R³, independentemente em cada ocorrência, seja seleccionado de entre hidrogénio, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo e as suas combinações, contendo R³ até 20 átomos que não sejam hidrogénio, ou que os grupos adjacentes a R³ possam formarem entre si um derivado divalente (isto é, um grupo hidrocarbadi-ilo, siladi-ilo ou germadi-ilo) formando assim um sistema anelar fusionado, e

X'', independentemente em cada ocorrência, seja um grupo ligante aniónico contendo até 40 átomos que não sejam hidrogénio, ou dois grupos X'' poderem ligar-se entre si formando um grupo ligante aniónico divalente de até 40 átomos que não sejam hidrogénio ou em conjunto seja um dieno conjugado contendo de 4 a 30 átomos que não sejam hidrogénio formando um complexo π com M, em que M esteja no estado de oxidação formal de +2, e

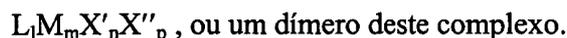
R*, E e x sejam tal como anteriormente definidos.

Os complexos metálicos anteriores são especialmente adequados para a preparação de polímeros de estruturas moleculares estereo regulares. Nesta capacidade, é preferível que os complexos possuam simetrias C_s ou possuam uma estrutura quiral, estereo-rígida. Exemplos do primeiro tipo são os compostos contendo distintos sistemas de ligações π deslocalizados, tais como um grupo ciclopentadienilo ou um grupo fluorenilo. Sistemas similares baseados em Ti(IV) ou Zr(IV) são revelados para a preparação do polímero de olefina sindiotático por Ewen, et al., J. Am. Chem. Soc. 110, 6255-6256 (1980). Exemplos de estruturas quirais incluem complexos de bis-indenilo. Sistemas similares baseados em Ti(IV) ou Zr(IV) são revelados para a preparação do polímero de olefina isotático por Wild, et al., J. Organomet. Chem. 232, 233-47, (1982).

Exemplos de grupos ligantes em ponte contendo duas ligações π são: (dimetilsilil-bis-ciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-metilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-metilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-etilciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-t-butil-ciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-tetrametil-ciclopentadienilo), (dimetilsilil-bis-indenilo), (dimetilsilil-bis-tetrahydroindenilo), (dimetilsilil-bis-fluorenilo), (dimetilsilil-bis-tetrahydrofluorenilo), (dimetilsilil-bis-2-metil-4-fenilindenilo), (dimetilsilil-bis-2-metilindenilo), (dimetilsilil-bis-ciclopentadienil-fluorenilo), (1,1,2,2-tetrametil-1,2-disilil-bis-ciclopentadienilo), (1,2-bis(ciclopentadienil)-etano e (isopropilideno-ciclopentadienil-fluorenilo).

Grupos X'' preferidos são seleccionados de entre os grupos hidreto, hidrocarbilo, sililo, germilo, halohidrocarbonetilo, halo-sililo, silihidrocarbilo e aminohidrocarbilo, ou dois grupos X'' formam entre si um derivado divalente de um dieno conjugado ou doutro modo formam entre si um dieno conjugado neutro ligado por uma ligação π . Os grupos X'' mais preferidos são os grupos hidrocarbilo C_1 - C_{20} .

Ainda outra classe de complexos metálicos utilizados na presente invenção correspondem à fórmula:



em que:

L seja um grupo iônico, deslocalizado, ligado por uma ligação π a M, contendo até 50 átomos que não sejam hidrogénio;

M seja um metal do Grupo 4 da Tabela Periódica dos Elementos nos estados formais de oxidação +2, +3, ou +4;

X seja um substituinte divalente com até 50 átomos que não sejam hidrogénio que em conjunto com L forme um metalociclo com M;

X' seja opcionalmente uma base neutra de Lewis contendo até 20 átomos que não sejam hidrogénio;

X'' seja, em cada ocorrência um grupo aniônico monovalente contendo até 20 átomos que não sejam hidrogénio, opcionalmente dois grupos X'' podem ligarem-se entre si formando um grupo aniônico divalente tendo ambas as valências ligadas a M, ou formando um dieno neutro, conjugado C₅-C₃₀, ou opcionalmente ainda X' e X'' possam ligarem-se entre si formando assim um grupo em que estejam ambos ligados covalentemente a M e coordenados para isso pela funcionalidade da base de Lewis;

l seja 1 ou 2;

m seja 1;

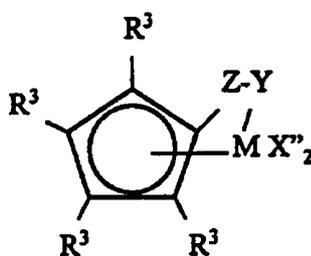
n seja um número de 0 a 3;

p seja um inteiro de 1 a 2; e

a soma, $l+m+p$, seja igual ao estado de oxidação formal de M.

Os substituintes divalentes de X preferidos incluem grupos contendo até 30 átomos que não sejam hidrogénio, incluindo pelo menos um átomo que seja oxigénio, enxofre, boro ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos directamente ligados ao grupo por uma ligação π deslocalizada, e um outro átomo, seleccionado de entre o grupo formado por azoto, fósforo, oxigénio ou enxofre que esteja ligado covalentemente a M.

Segundo a presente invenção, uma classe preferencial de complexos de coordenação metálicos do Grupo 4 utilizados correspondem à fórmula:



em que:

M seja titânio ou zircónio nos estados formais de oxidação +2 ou +4;

R³, independentemente em cada ocorrência, seja seleccionado de entre o hidrogénio, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo e as suas combinações, contendo R³ até 20 átomos que não sejam hidrogénio, ou que os grupos adjacentes a R³ possam formarem entre si um derivado divalente (isto é, um grupo hidrocarbadi-ilo, siladi-ilo ou germadi-ilo) formando assim um sistema

anelar fusionado,

cada X'' seja um grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi ou sililo, estes grupos contendo até 20 átomos que não sejam hidrogénio, ou dois grupos X'' formando um dieno conjugado C₅₋₃₀;

Y seja -O-, -S-, -NR*-, -PR*-; e

Z seja SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, ou GeR*₂, em que: R* seja como foi anteriormente definido.

Exemplos ilustrativos empregues na prática da presente invenção dos complexos metálicos do Grupo 4 incluem: trimetilciclopentadieniltitânio, trietilciclopentadieniltitânio, tri-isopropilciclopentadieniltitânio, trifenilciclopentadieniltitânio, tribenzilciclopentadieniltitânio, 2,4-pentadienil ciclopentadieniltitânio, dimetilmetóxido de ciclopentadieniltitânio, dimetilcloro de ciclopentadieniltitânio, trimetilpentametilciclopentadieniltitânio, trimetilindeniltitânio, trietilindeniltitânio, tripropilindeniltitânio, trifenilindeniltitânio, tribenziltetrahidroindeniltitânio, tri-isopropilpentametilciclopentadieniltitânio, tribenzilpentametilciclopentadieniltitânio, dimetilmetóxido de pentametilciclopentadieniltitânio, metilcloro de pentametilciclopentadieniltitânio, trimetilo (η^5 -2,4-dimetil-1,3-pentadienil)titânio, metiltetrahidrofluoreniltitânio, trimetiloctahidroindeniltitânio, trimiltetrahidrofluoreniltitânio, trimetil(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahydro-naftalenil)titânio, trimetil(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)titânio, dicloro de (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil-silano titânio, dimetil (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil-silano titânio, dimetil (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodi-il titânio, dimetil (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -indenil) dimetil-silano titânio, 2-(dimetilamino)benzil (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil-silano titânio (III), alil (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil-silano titânio (III), (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil-silano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-

butadieno, de (tert-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (tert-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilano titânio (IV) 1,3-butadieno, (tert-butilamido) (2,3-dimetilindenil) dimetilsilano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (tert-butilamido) (2,3-dimetilindenil) dimetilsilano titânio (IV) 1,3-butadieno, (tert-butilamido) (2,3-dimetilindenil) dimetilsilano titânio (II) 1,3-pentadieno, (tert-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilano titânio (II) 1,3-pentadieno, dimetil (tert-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilano titânio (IV), (tert-butilamido) (2-metil-4fenilindenil) dimetilsilano titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetilsilano titânio (IV) 1,3-pentadieno, (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetilsilano titânio (II) 1,4-dibenzil-1,3-pentadieno de, (tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetilsilano titânio (II) 2,4-hexadieno, 3-metil-(tert-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetilsilano titânio (II) 1,3-pentadieno, dimetil (tert-butilamido) (2,4-dimetil-1,3-pentadieno-2-ilo)-dimetilsilanotitânio, dimetil (tert-butilamido) (1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftaleno-4-ilo)dimetilsilanotitânio, e dimetil (tert-butilamido) (1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftaleno-4-ilo)dimetilsilanotitânio.

Incluem-se nos compostos adequados para a utilização na presente invenção os seguintes complexos contendo bis(L), incluindo os complexos em ponte: dimetilbis-ciclopentadienilzircônio, dietilbis-ciclopentadieniltitânio, diisopropilbis-ciclopentadieniltitânio, difenilbis-ciclopentadieniltitânio, dibenzilbis-ciclopentadieniltitânio, 2,4-pentadienil bis-ciclopentadieniltitânio, metóxido de bis-ciclopentadieniltitânio, metilcloreto de bis-ciclopentadieniltitânio, dimetil bispentametilciclopentadieniltitânio, dimetilbisindeniltitânio, dietilindenilfluoroeniltitânio, metil(2-(dimetilamino)benzilo)bisindeniltitânio, metiltrimetilsililbisindeniltitânio, metiltrimetilsililbistetrahidroindeniltitânio, di-isopropilbispentametilciclopentadieniltitânio, dibenzilbispentametilciclopentadieniltitânio, etil-

metóxido de bispentametilciclopentadieniltitânio, metilcloreto de bispentametilciclopentadieniltitânio, dimetil(dimetilsilil-bis-ciclopentadienil)zircónio, 2,4-pentadienil(dimetilsilil-bis-pentametilciclopentadienil)titânio, dicloreto de (dimetilsilil-bis-t-butilciclopentadienil)zircónio, 2-(dimetilamino)benzil(metilenobis-pentametilciclopentadienil)titânio(III), dicloreto de (dimetilsilil-bis-indenil)zircónio, dimetil(dimetilsilil-bis-2-metilindenil)zircónio, dimetil(dimetilsilil-bis-2-metil-4-fenilindenil)zircónio, 1,4-difenil-1,3-butadieno (dimetilsilil-bis-2-metilindenil)zircónio, 1,4-difenil-1,3-butadieno(dimetilsilil-bis-2-metil-4-fenilindenil)zircónio (II), dicloreto de (dimetilsilil-bis-fluorenil)zircónio, (dimetilsilil-bis-tetrahydrofluorenil)zircónio-di(trimetilsililo), dibenzil (isopropilideno)(ciclopentadienil)(fluorenil)zircónio, e dimetil(dimetilsililpentametilciclopentadienilfluorenil)zircónio.

Outros compostos que sejam úteis na preparação das composições dos catalisadores de acordo com esta invenção, especialmente os compostos que contenham outros metais do Grupo 4, são óbvios para os especialistas desta técnica.

Geralmente, a relação entre moles do composto activador (B) e moles do catalisador sobre suporte (C) é de 0,5:1 a 2:1, preferencialmente entre 0,5:1 a 1,5:1 e o mais preferencialmente de 0,75:1 a 1,25:1. O catalisador sobre suporte não será muito activo com valores muito baixos desta relação enquanto que com valores muito elevados o custo do catalisador será excessivo devido às quantidades relativamente elevadas do composto activador utilizado. A quantidade a utilizar do complexo de metal de transição quimicamente ligado à matriz do óxido inorgânico no catalisador sobre suporte resultante é de preferência de 0,0005 a 20 mmol/g, mais preferencialmente de 0,001 a 10 mmol/g.

O catalisador sobre suporte da presente invenção pode ser preparado combinando, por qualquer ordem, o material de suporte, o composto activador e o complexo do metal. Preferencialmente, o material de óxido inorgânico é inicialmente tratado com o composto activador por combinação dos dois componentes num diluente líquido adequado, tal como um hidrocarboneto alifático ou aromático, para formar uma suspensão. A temperatura, a pressão e o tempo de contacto para este tratamento não são críticos, mas geralmente variam de -20°C a 150°C, de 1 Pa a 10.000 MPa, mais preferencialmente à pressão atmosférica (100 kPa), durante 5 minutos a 48 horas. Normalmente a suspensão é agitada. Tipicamente, depois deste tratamento, os sólidos são separados do diluente.

Antes da utilização do suporte da invenção, de preferência o diluente ou o solvente é removido para se obter um pó solto. Isso é conseguido por aplicação preferencial de uma técnica que remova unicamente o líquido deixando o sólido resultante, como por aplicação de calor, redução da pressão, evaporação, ou a combinação destas técnicas. Alternativamente, o suporte também pode ser posto em contacto com o composto do metal de transição (C) antes da remoção do diluente líquido. Se tal é o método de contacto, de preferência o composto do metal de transição é utilizado dissolvido num solvente adequado, tal como um solvente de hidrocarboneto líquido, com vantagem um alifático ou hidrocarboneto cicloalifático C₅₋₁₀ ou um hidrocarboneto aromático C₆₋₁₀. Alternativamente também se pode utilizar uma suspensão ou dispersão do composto do metal de transição. A temperatura de contacto não é crítica desde que seja inferior à temperatura de decomposição do metal de transição e do activador. Bons resultados são obtidos na gama de temperaturas de 0 a 100°C. O contacto pode ser obtido por imersão total no meio líquido ou por pulverização atomizada da solução, dispersão ou suspensão. Todos os passos do presente processo devem ser conduzidos na ausência de oxigénio e da humidade. O

catalisador sobre suporte resultante pode ser armazenado ou embalado para transporte, após a remoção do solvente, sob uma forma fluida e em condições inertes.

Sob condições de polimerização por adição, os catalisadores sobre suporte da presente invenção podem ser utilizados em processos de polimerização por adição em que um ou mais monómeros de adição polimerizáveis são postos em contacto com o catalisador sobre suporte da presente invenção.

Estão incluídos nos monómeros de adição polimerizáveis os monómeros etilenicamente insaturados, os compostos acetilénicos, os dienos conjugados ou não conjugados, e os polienos. Estão incluídos nos monómeros de preferência, as olefinas, por exemplo alfa-olefinas com 2 a 20.000 átomos de carbono, e de preferência de 2 a 20, e mais preferencialmente de 2 a 8 átomos de carbono e combinações de dois ou mais destas alfa-olefinas. Alfa-olefinas particularmente adequadas incluem, por exemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metilpenteno-1, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, ou combinações destas, assim como cadeias longas oligomérica com terminação vinilo ou produtos poliméricos de reacção formados durante a polimerização, e α -olefinas C_{10-30} especificamente adicionados à mistura de reacção de modo a produzir ramificações de cadeias longas nos polímeros resultantes. De preferência, as alfa-olefinas sejam etileno, propileno, 1-buteno, 4-metilpenteno-1, 1-hexeno, 1-octeno, e combinações de etileno com/ou propileno com uma ou mais das outras alfa-olefinas. Outros monómeros de preferência incluem o estireno, estirenos halogeno- ou alquil- substituídos, tetrafluoroetileno, vinilciclobuteno, 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno, etilideno, norborneno, e 1,7-octadieno. Também podem ser utilizadas misturas dos monómeros acima mencionados.

O catalisador sobre suporte pode formar-se “*in situ*” na mistura de polimerização pela introdução na dita mistura do conjunto de um suporte da presente invenção, ou os seus componentes, assim como de um composto adequado (C) de um metal de transição. O catalisador sobre suporte pode ser utilizado com vantagem num processo de polimerização a alta pressão, em solução, em suspensão ou em fase gasosa. Um processo a alta pressão é normalmente conduzido a temperatura de entre 100 a 400°C e a uma pressão superior a 500 bar (100 kPa). Um processo em suspensão utiliza tipicamente um diluente hidrocarboneto inerte e temperatura com início a 0°C até à temperatura imediatamente inferior a que o polímero resultante se torne substancialmente solúvel no meio inerte de polimerização. Preferencialmente a temperatura varia de 40°C a 115°C. O processo em solução é conduzido a temperaturas que variam desde a temperatura em que o polímero é solúvel num solvente inerte até 275°C, preferencialmente a temperaturas variando entre 130°C a 260°C, mais preferencialmente entre 150°C a 240°C. Os solventes inertes preferidos são os hidrocarbonetos C₁₋₂₀ e preferencialmente hidrocarbonetos alifáticos C₅₋₂₀, incluindo as misturas destas. Os processos em solução e em suspensão são normalmente conduzidos a pressões entre 100 kPa a 10 kPa. Condições típicas de operação das polimerizações em fase gasosa são entre 20 a 100°C, mais preferencialmente de entre 40 a 80°C. Nos processos em fase gasosa, tipicamente a pressão varia entre 10kPa a 10MPa. Monómeros condensados ou diluentes podem ser injectados no reactor para ajudar a remoção do calor através do calor latente de vaporização.

Para a utilização nos processos de polimerização em fase gasosa, de preferência, o tamanho médio da partícula do suporte varia entre 20 a 200 µm, mais preferencialmente de entre 30µm a 150 µm, e máximo da preferência entre 50 µm a 100 µm. Para utilização nos processos de polimerização em suspensão,

de preferência, o tamanho médio da partícula do suporte varia entre 1 a 200 μm , mais preferencialmente de entre 5 μm a 100 μm , e máximo da preferência entre 20 μm a 80 μm . Preferencialmente para a utilização nos processos de polimerização em solução ou a pressão elevada, o tamanho médio da partícula do suporte varia entre 1 a 40 μm , mais preferencialmente de entre 1 μm a 30 μm , e máximo da preferência entre 1 μm a 20 μm .

Nos processos de polimerização da presente invenção, podem ser utilizados produtos-armadilha para a protecção dos catalisadores sobre suporte dos venenos dos catalisadores tais como a água, o oxigénio, e os compostos polares. As armadilhas preferidas incluem os anteriormente mencionados compostos de organoalumínio de fórmula AlR_3 ou alumoxanas.

No processo de polimerização presente, podem também ser utilizados agentes controladores do peso molecular. Exemplos de tais agentes controladores do peso molecular incluem o hidrogénio, os compostos de trialkilalumínio ou outros agentes conhecidos de transferência de cadeia. Um benefício particular da utilização dos catalisadores sobre suporte presentes é a capacidade (dependendo das condições de reacção) de produzirem homopolímeros e copolímeros de α -olefinas de distribuição apertada de peso molecular. Polímeros preferidos possuem um M_w/M_n inferior a 2,5, mais preferencialmente inferior a 2,3. Tais produtos polímeros de distribuição apertada de peso molecular, especialmente os provenientes do processo em suspensão, são altamente desejáveis devido às suas propriedades melhoradas de força de tensão.

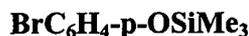
Após a descrição da invenção, os exemplos seguintes são fornecidos como ilustrações dessa invenção, não podendo ser considerados limitativos. Exceptuando expressão em contrário, todas as partes e percentagens estão expressas em peso. A densidade em massa dos polímeros produzidos são

determinados de acordo com a ASTM 1895.

EXEMPLOS

Exemplo 1

A1a. Síntese do (4-bromofenoxi) trimetilsilano



Adicionou-se 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (100 ml; 98 por cento de pureza; 0,464 mol) ao $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{-p-OH}$ (40,3 g; 0,116 mol) e aqueceu-se sob refluxo durante 2 horas. Após arrefecimento a 25°C, o excesso de 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano foi separado por destilação (120°C) e o resíduo purificado por cromatografia rápida utilizando sílica (Davidson 948, 800°C, pentano). O produto é um líquido incolor. Rendimento: 50 g (88 por cento).

A1b. Síntese do $\text{MgBrC}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3$

Misturou-se aparas de magnésio (1,20 g; 49,4 mol) com THF (4 ml) seguido de 1,2-dibromometano (0,25 ml; 2,87 mol) num frasco de 100 ml de 3 entradas. Tendo a mistura iniciado o refluxo, uma solução de 4-bromofenoxi-trimetilsilano (7,5ml; 38,8 mmol) em THF (32 ml) foi adicionada gota a gota por meio de uma seringa durante um período de 15 minutos. A mistura de reacção resultante foi deixada em refluxo por mais uma hora e depois arrefecida a 25 °C. A solução de cor cinzento escuro foi filtrada e titulada com 2-butanol na presença de 5-metil-1,10-fenantrolina. Rendimento: 81 por cento (0,87 M, 36 ml).

A1c. Síntese do $[\text{MgBr} \cdot 2\text{THF}] [(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OSiMe}_3)]$

Uma solução de $B(C_6F_5)_3$ (15,85 g; 31 mol) em 100 ml de éter dietílico foi tratada à temperatura ambiente com $MgBrC_6H_4-p-OSiMe_3$ (35,5 ml; 0,87 M em THF) recentemente preparado. A mistura de reacção foi agitada durante 16 horas, adicionou-se 100 ml de pentano e a mistura foi agitada por mais 30 minutos para se formar uma mistura em duas fases. A fase superior de pentano foi decantada e a fase inferior foi lavada por mais duas vezes com pentano (50 ml). O xarope resultante foi evaporado à pressão reduzida para se obter um produto sólido branco. Rendimento: 22,1 g (77 por cento). 1H RMN (d^8 -THF) δ + 0,18 (s, 9H, -SiMe₃), 6,45 (d, 2H, C₆H₄), 7,06 (d, 2H, C₆H₄). ^{19}F (d^8 -THF) δ - 131,1 (d), -167,2 (t), -169,9 (t). ^{13}C (d^8 -THF) δ + 0,46 (s, -SiMe₃), 117-153 (C_{arilo})

A1d. Síntese do (4-hidroxifenil)-tris (pentafluorofenil) borato de dimetilanilínio



$[MgBr.2THF] [(C_6F_5)_3B(C_6H_4-p-OSiMe_3)]$ (22,1 g; 23,9 mmol) e uma solução aquosa de NMe_2Ph HCl (100 ml; 0,312 M; 31,2 mmol) foram agitados à temperatura ambiente durante 16 horas. A solução de H_2O resultante foi cuidadosamente decantada e o líquido viscoso lavado com H_2O destilada (6 x 150 ml) e pentano (3 x 100 ml) e seco à pressão reduzida. Rendimento: 13,2 g (76 por cento). 1H RMN (d^8 -THF) δ + 3,22 (s, 6H, -NHMe₂Ph), 6,40 (d, 2H, C₆H₄), 7,05 (d, 2H, C₆H₄), 7,4-7,7 (m, 5H, -NHMe₂Ph). ^{19}F (d^8 -THF) δ - 131,1(d), -167,8(t), -169,9(t). ^{13}C (d^8 -THF) δ + 46,3 (NHMe₂Ph), 112-158(C_{arilo}).

A2a. Síntese do 4-((4'-bromofenil)fenoxi)trimetilsilano

BrC₆H₄-C₆H₄-p-OSiMe₃

Adicionou-se 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (75 ml; 98 por cento de pureza; 0,348 mol) ao BrC₆H₄-C₆H₄-p-OH (30 g; 0,117 mol) e aqueceu-se em refluxo durante 4 horas. Após arrefecimento a 25°C, o produto sólido foi filtrado e lavado com pentano frio (50 ml; 0°C). O produto em bruto foi então dissolvido em éter dietílico e purificado por cromatografia rápida utilizando sílica (Davison 948, 800°C, pentano). O produto é um sólido cristalino branco. Rendimento: 33,6 g (89 por cento)

A2b. Síntese do MgBrC₆H₄-C₆H₄-p-OSiMe₃

Misturou-se pó de magnésio (malha 50 (0,30 mm); 0,47 g; 19,3 mol) com THF (5 ml) num frasco de 3 entradas. 1,2-dibromometano (0,25 ml; 2,87 mol) foi adicionado ao frasco por meio de uma seringa e aquecido até se obter um refluxo vigoroso. Uma solução em THF (11 ml) de BrC₆H₄-C₆H₄-p-OSiMe₃ (3,0 g; 9,34 mmol) foi adicionada gota a gota por uma seringa durante um período de 20 minutos sob condições de refluxo. A mistura quente resultante da reacção foi arrefecida durante 1,5 horas até 25 °C. A solução de cor cinzento escuro foi filtrada e titulada com 2-butanol na presença de 5-metil-1,10-fenantrolina. Rendimento: 87 por cento (0,76 M, 10,9 ml).

A2c. Síntese do [MgBr.2THF] [(C₆F₅)₃B(C₆H₄-C₆H₄-p-OSiMe₃)]

Uma solução de B(C₆F₅)₃ (3,24 g; 6,33 mol) em 50 ml de éter dietílico foi tratada à temperatura ambiente com MgBrC₆H₄-C₆H₄-p-OSiMe₃ (10,4 ml; 0,76 M; 8,13 mmol) recentemente preparado. A mistura resultante foi agitada durante 3 horas, processada, e recuperada seguindo o procedimento do Exemplo 3A1c). Rendimento: 6,84 g (84 por cento)

A2d. Síntese do tris (pentafluorofenil) borato de 4-((4'-hidroxifenil)-fenil) dimetilanilínio



O procedimento do 1A1d) é substancialmente repetido.
Rendimento: 84 por cento

A3a. Preparação do 2-bromo-6-trimetilsiloxinaftaleno

Uma suspensão de 10,0 g de 2-bromo-6-naftol em 30 ml de $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$ foi agitada sob árgon durante 2 horas. Durante este período, o excesso do reagente silano foi removido sob condições de pressão reduzida. O sólido remanescente foi dissolvido em 20 ml de pentano e eluído através de uma altura de sílica de 2 polegadas (5 cm). O solvente foi removido sob pressão reduzida produzindo 11,5 g de um sólido cristalino branco de 2-bromo-6-trimetilsiloxinaftaleno. ^1H RMN (CDCl_3) : -0,40 (s, 9 H, SiMe_3) , 6,4-7,3 (m, 6 H, H aromático) ppm.

A3b. Preparação do tris-(pentafluorfenil)borato de 6-(trimetilsiloxi-2-naftil) $\text{Mg.Br}_2.(\text{Et}_2\text{O})_x$



Uma suspensão de 0,7 g de Mg em pó em 10 ml de THF foi activada pela adição de 0,1 ml de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ e aquecida até um refluxo ligeiro. Uma solução de 5,0 g de 2-bromo-6-trimetil-siloxinaftaleno em 5 ml de THF foi adicionada durante um período de 30 minutos. Neste período, uma alíquota de 0,5

ml da solução arrefecida foi titulada com álcool isopropílico. Os remanescentes 13,9 ml da solução de Grignard 0,758 M foram adicionados a uma suspensão de 5,39 g de $[B(C_6F_5)_3]$ em 30 ml de Et_2O . A mistura foi agitada durante 20 horas, durante este período formou-se um precipitado branco. O sólido foi recolhido por filtração, lavado com Et_2O e pentano, e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 6,81 g de $Mg.Br_2.(Et_2O)_x[6-Me_3SiOC_{10}H_6-2-B(C_6F_5)_3]$. 1H RMN ($THF-d_8$) : 0,28 (s, 9H, $SiMe_3$) , 6,8-7,7 (m, 6H, H aromático) ppm. $^{19}F\{^1H\}$ RMN ($THF-d_8$): -123,0 (d, $J_{F-F} = 19,5$ Hz, *orto* F), -159,4 (m, *meta* F) , -161,9 (t, $J_{F-F} = 23$ Hz, *para* F).

A3c. Preparação do tris (pentafluorofenil) borato de (6-hidroxi-2-naftil) dimetilanilínio



6,81 g do acima preparado $Mg.Br_2.(Et_2O)_x[6-Me_3SiOC_{10}H_6-2-B(C_6F_5)_3]$ foi posto em suspensão em água destilada com um excesso de $PhMe_3NhCl$ durante 4 horas. A solução aquosa foi decantada e os sólidos lavados com diversas porções de água destilada. Os sólidos resultantes foram dissolvidos em 10 ml de metanol. O metanol foi subsequentemente removido sob pressão reduzida para produzir um sólido branco cristalino de $[PhMe_2NH]^+[6-HOC_{10}H_6-2-B(C_6F_5)_3]^-$. Rendimento: 4,34 g. 1H RMN ($THF-d_8$) : 3,02 (6 H, NMe_2) , 6,6-7,5 (11 H, H aromático) ppm. $^{19}F\{^1H\}$ RMN ($THF-d_8$): -123,1 (d, $J_{F-F} = 20,6$ Hz, *orto* F), -159,4 (m, *meta* F) , -161,8 (t, $J_{F-F} = 23$ Hz, *para* F).

B. Preparação da sílica modificada com fenilsilano



Uma suspensão em pentano (150 ml) de 10 g de sílica de Davison™ 948 (800°C) (disponível na divisão Davison da Grace Chemical Co.) foi tratada por meio de uma seringa sob atmosfera de argon a 23°C com fenilsilano (PhSiH₃) (2,70 g; 0,025 mol) e trietilamina (NEt₃) (2,53 g; 0,025 mol). Libertou-se vigorosamente gás de hidrogénio da solução. A mistura resultante foi agitada durante 12 h. A sílica modificada com fenilsilano foi recolhida num filtro de vidro sinterizado sob atmosfera de argon, lavada com pentano (5X5 ml), e seca sob pressão reduzida. O rendimento foi de 10,43 g. IR: ν (Si-H) 2178 cm⁻¹ (vs). ²⁹Si CPMAS: δ -23 ppm. Não foi detectada a existência de hidroxilo da sílica funcionalizada (<0,1 mmol./g)

C. Preparação do borato de anilínio sobre suporte



Uma suspensão em éter (30 ml) de sílica modificada com fenilsilano (3,00 g) foi tratada com 100 ml de uma solução em éter de [NHMe₂Ph]⁺[(C₆F₅)₃B(C₆H₄-p-OH)]⁻ (1,05 g; 1,44 mmol) à temperatura ambiente e sob atmosfera de argon. Libertou-se gás de hidrogénio da solução durante 10 minutos. A solução foi agitada durante 15 h e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5x20 ml) e pentano (3x20 ml), e seco sob pressão reduzida. O rendimento foi de 3,71 g. IR:

(Si-H) 2190 cm⁻¹ (m); ν (N-H) 3239 cm⁻¹ (s). ²⁹Si CPMAS: -O-SiHPh-OSilica (s, -41 ppm). ¹³C CPMAS: NHMe₂Ph (s, 48,5 ppm).

D. Polimerização em Suspensão em Reactor Descontínuo

Antes da sua utilização, um reactor de autoclave de 2 litros foi deixado em vácuo durante a noite a 80°C. Uma suspensão em heptano (300 ml)

Very Selen University

de borato de anilínio (4-hidroxifenil) tris(pentafluorfenilo), sobre suporte de sílica funcionaizado com fenilsilano, $[(\text{NHMe}_2\text{Ph})^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiHPh-O-Sílica})]^-]$ (200 mg), foi tratado com dimetil (t-butilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silanotitânio (10mg; 31 mmol). A mistura do catalisador foi transferida por vácuo para o reactor previamente aquecido. Etileno foi rapidamente admitido a 200 psig (1,4 Mpa) e a temperatura do reactor mantida a 75°C por meio de um banho de água em recirculação. O etileno foi alimentado de acordo com as necessidades por meio de um controlador de caudal em massa. O rendimento do polietileno após 10 minutos de reacção foi de 7,14 g. $M_w=745.000$, $M_w/M_n = 2,465$.

Exemplo 2

A. Foi empregue o activador do exemplo 1A1d.

B. Preparação da sílica modificada com difenilsilano ($\text{Ph}_2\text{SiH}_2\text{-O-Sílica}$)

Uma suspensão em pentano (200 ml) de sílica de Davison™ 948 (800°C) (20,0 g) foi tratada por meio de uma seringa sob atmosfera de argón à temperatura ambiente com Ph_2SiH_2 (8,67 g; 0,047 mol) e NEt_3 (5,08 g; 0,050 mol). Libertou-se vigorosamente gás de hidrogénio da solução. A mistura resultante foi agitada durante 12 h. A sílica modificada com difenilsilano foi recolhida num síter sob atmosfera de argón, lavada com pentano (5x10 ml), e seca sob pressão reduzida. Rendimento: 20,87 g. IR: $\nu(\text{Si-H}) 2169 \text{ cm}^{-1}$ (m). Não foi detectada a existência de hidroxilo residual (<0,1 mmol./g)

C. Preparação do borato de (4-fenil) tris(pentafluorfenilo)anilínio suportado sobre suporte de sílica funcionalizada com difenilsilano

Uma Sinter Chemistry



Uma suspensão em éter dietílico (30 ml) de sílica modificada com difenilsilano (3,00 g) foi tratada com uma solução em éter dietílico (100 ml) de $[\text{NHMe}_2\text{Ph}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-$ (1,00 g; 1,38 mmol) à temperatura ambiente e sob atmosfera de argon. A solução foi agitada durante 15 h e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5x20 ml) e pentano (3x20 ml), e seco sob pressão reduzida. O rendimento foi de 3,11 g.

D1. Polimerização em Suspensão em Reactor Descontínuo

Uma autoclave Hoppes de 1 galão (3,8 l), adquirida à Autoclave Engineers Inc., foi inicialmente carregada com 1850 gramas de hexano anidro. O espaço de vapor do reactor foi purgado por duas vezes com 5 mole por cento de uma mistura gasosa de hidrogénio/etileno e ventilado entre cada purga. O reactor foi levado à temperatura de 80°C e ventilado até à pressão de vapor de solvente de 13 psig (190 kPa). Adicionou-se em seguida a mistura de hidrogénio/etileno para aumentar a pressão do reactor a 53 psig (470 kPa). O etileno foi fornecido quando necessário através de um regulador de alimentação fixado para uma pressão de 180 psig (1,3Mpa). O catalisador em suspensão foi preparado misturando 0,07 g de sílica modificada com difenilsilano sobre suporte de borato de anilínio, $[\text{NHMe}_2\text{Ph}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiHPh}_2\text{-O-Sílica})]^-$, 20 ml de um solvente de mistura de alcanos (Isopar E™ disponível na Exxon Chemicals Inc., e 0,21 ml (0,0717M, 15 mmol) de uma solução de dimetil (t-butil)amidometil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitânio e agitados durante 15 minutos. O catalisador em suspensão foi então injectado no reactor através de um cilindro pressurizado em aço inoxidável. Depois de 60 minutos, a amostra do polímero foi retirada do reactor, filtrada, e o pó colocado num disco de secagem

Very Selen Chemistry

numa estufa em vácuo a 80°C durante aproximadamente 30 minutos. Foram isolados 20,4 g de polietileno (29,800 gPE/gTi).

D2. Polimerização em Solução em Reactor Descontínuo

Um reactor autoclave com agitação de um galão (3,8 l) foi carregado com 1445 g de Isopar E™ e 126 g de 1-octeno e aquecido a 130°C. O reactor foi em seguida carregado com 37 psig (360 kPa) de hidrogénio seguido de etileno suficiente para levar a pressão total a 450 psig (3,1 Mpa). O catalisador foi preparado misturando com agitação 0,15g de sílica modificada com difenilsilano sobre suporte de borato de anilina, $[\text{NHMe}_2\text{Ph}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-O-SiHPh}_2\text{-O-Sílica})]^-$, 20 ml de Isopar E™, e 0,42 ml de uma solução de dimetil (t-butil) amidometil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanotitânio (0,0717M, 30 mmol) durante 15 minutos. O catalisador em suspensão foi então injectado no reactor e a temperatura e a pressão mantidas por alimentação contínua de etileno durante a polimerização e arrefecimento do reactor quando necessário. Após 10 minutos, o conteúdo do reactor foi transferido para um reactor de resina purgado com azoto contendo 0,2 g de antioxidante (Irganox 1010 disponível na Ciba Geigy Co.). A amostra foi seca durante 15 h numa estufa sob vácuo para se obter 93,4 g de copolímero (65,000 gPE/gTi).

Exemplo 3

B1. Preparação da sílica modificada com fenilsilano, $\text{PhH}_2\text{Si-Osilica}$

As sílicas com conteúdo residual em hidroxilo de 0,5 mmol/g foram obtidos calcinando várias sílicas a 800°C (Davison 948, Davison 952, e Sylopol™-2212, disponíveis na GRACE Davison Corporation). 20,0 g das sílicas calcinadas foram postas em suspensão em pentano (150 ml) e tratadas com PhSiH_3 (6 ml; 0,048 mol) e trietilalumínio (6 ml; 0,043 mol), adicionados por

meio de uma seringa sob atmosfera de árgon e à temperatura ambiente. Libertou-se vigorosamente hidrogénio da suspensão. A mistura resultante foi agitada num vibrador durante 12 horas. As sílicas modificadas com fenilsilano foram recolhidas num sínter sob atmosfera de árgon, lavadas com pentano (5X20 ml), e secas sob pressão reduzida. O rendimento foi aproximadamente de 21,0 g. IR: ν (Si-H) 2178 cm^{-1} (vs). ^{29}Si CPMAS: δ -23 ppm. Não foram detectados quantidades residuais de hidroxilo ($<0,1\text{ mmol./g}$ sílica).

B2. Preparação da sílica modificada com dimetilsilano

$\text{Me}_2\text{HSi-OSílica}$

Uma suspensão em pentano (200 ml) de uma sílica GRACE Davison 948 (800 C; $0,5\text{ mmol -OH/g}$) (30 g) foi tratada com $(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{NH}$ (3,0 g; $22,5\text{ mmol}$). A mistura resultante foi agitada num vibrador durante 12 horas. As sílicas modificadas com dimetilsilano foram recolhidas num sínter sob atmosfera de árgon, lavadas com pentano (5x20 ml), e secas sob pressão reduzida. Rendimento: 30,95 g. IR: ν (Si-H) 2158 cm^{-1} (s). ^{29}Si CPMAS: δ -1,3 ppm.

B3. Preparação da sílica modificada com dietilsilano

$\text{Et}_2\text{HSi-OSílica}$

Uma suspensão em tolueno (50 ml) de uma sílica GRACE Davison 948 (800 C; $0,5\text{ mmol -OH/g}$) (2,5 g) foi tratada com $\text{Et}_2\text{H}_2\text{Si}$ (0,90 g; 97 por cento; $10,2\text{ mmol}$) e NEt_3 (1,05 ml; $7,5\text{ mmol}$). A mistura resultante foi mantida em refluxo durante 12 horas. A solução resultante foi arrefecida a 25°C e a sílica modificada com dietilsilano produzida foi recolhida num sínter sob atmosfera de árgon, lavada com pentano (5x20 ml), e seca sob pressão reduzida. Rendimento:

2,7 g. IR : ν (Si-H) 2141 cm^{-1} (s). ^{29}Si CPMAS: δ +5 ppm.

B4. Preparação da sílica modificada com fenilmetilsilano

PhMeHSi-OSílica

Uma suspensão em heptano (350 ml) de uma sílica GRACE Davison 948 (800°C; 0,5 mmol -OH/g) (30 g) foi tratada com PhMeH₂Si (9,15 g; 97 por cento; 72,8 mmol) e NEt₃ (10,5 ml; 7,5 mmol). A mistura resultante foi mantida em refluxo durante 12 horas num agitador suspenso superiormente sob atmosfera de azoto. A solução resultante foi arrefecida a 25°C e a sílica modificada com fenilmetilsilano produzida foi recolhida num síter sob atmosfera de árgon, lavada com pentano (5x30 ml), e seca sob pressão reduzida. Rendimento: 31,73 g. IR ν (Si-H) 2160 cm^{-1} (s). ^{29}Si CPMAS: δ -6 ppm.

B5. Preparação da sílica modificada com difenilsilano

PhMeHSi-OSílica

Uma suspensão em pentano (150 ml) da sílica GRACE Davison 948 (800°C; 0,5 mmol -OH/g) (20,0 g) foi tratada por meio de uma seringa sob atmosfera de árgon à temperatura ambiente com Ph₂SiH₂ (9 ml; 98 por cento; 44,7 mmol) e NEt₃ 6,2 ml; 44,5 mmol). Libertou-se vigorosamente gás de hidrogénio da solução. A mistura resultante foi agitada num vibrador durante 12 h. A sílica modificada com difenilsilano produzida foi recolhida num síter sob atmosfera de árgon, lavada com pentano (5x30 ml), e seca sob pressão reduzida. Rendimento: 21,6 g. IR: ν (Si-H) 2169 cm^{-1} (s).

C1. Preparação do borato de anilínio sobre suporte de sílica, com o

funcionalizador fenilsilano



Uma suspensão em éter (100 ml) da sílica modificada com fenilsilano (preparada de acordo com 3B1) (10,00 g) foi tratada com 100 ml de uma solução em éter de dimetilanilínio (4-hidroxifenil)tris(penta-fluorfenil) borato $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-$ (preparado de acordo com 1A1(a-d)) (2,94 g; 4,03 mmol) à temperatura ambiente e sob atmosfera de árgon. A solução foi agitada numa câmara anidra durante 1,5 dias e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5x20 ml) e pentano (3x20 ml), e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 11,99 g. IR: ν (Si-H) 2190 cm^{-1} (m); ν (N-H) 3239 cm^{-1} (w). ^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-OSilica (s, -41 ppm). ^{13}C CPMAS: NHMe₂Ph (s, 48,5 ppm). Conteúdo em boro ICP: 0,231 por cento.

C2. Preparação do borato de anilínio sobre suporte de sílica, com o funcionalizador di-metilsilano



Uma suspensão em éter (100 ml) de sílica modificada com dimetilsilano (preparada de acordo com 3B2) (10,00 g) foi tratada com uma solução em éter (100 ml) de $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-$ (2,90 g; 4,02 mmol) a 25°C e sob atmosfera de árgon. A solução foi agitada numa câmara anidra durante 2,5 dias e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5X20 ml) e pentano (3X20 ml), e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 12,21 g. ν (N-H) 3240 cm^{-1} (w). ^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-OSilica (s, -7,7 ppm).

C3. Preparação do borato de anilínio sobre suporte de sílica, com o funcionalizador di-etilsilano

[PhMe₂NH]⁺[(C₆F₅)₃B (C₆H₄-p-O-SiEt₂-OSílica)]⁻

Uma suspensão em éter (100 ml) de sílica modificada com dietilsilano (10,00 g) (preparada de acordo com 3B3) foi tratada com uma solução em éter (100 ml) de [PhMe₂NH]⁺[(C₆F₅)₃B(C₆H₄-p-OH)]⁻ (2,90 g; 4,02 mmol) a 25°C e sob atmosfera de árgon. A solução foi agitada numa câmara anidra durante 2,5 dias e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5X20 ml) e pentano (3X20 ml), e seco sob pressão reduzida.

C4. Preparação do borato de anilínio sobre suporte de sílica, com o funcionalizador fenil-metilsilano

[PhMe₂NH]⁺[(C₆F₅)₃B (C₆H₄-p-O-SiMePh-OSílica)]⁻

Uma suspensão em éter (100 ml) de sílica modificada com fenilmetilsilano (10,00 g) (preparada de acordo com 3B4) foi tratada com uma solução em éter (100 ml) de [PhMe₂NH]⁺[(C₆F₅)₃B(C₆H₄-p-OH)]⁻ (2,90 g; 4,02 mmol) a 25°C e sob atmosfera de árgon. A solução foi agitada numa câmara anidra durante 2,5 dias e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5X20 ml) e pentano (3X20 ml), e seco sob pressão reduzida.

C5. Preparação do borato de anilínio(4-hidroxifenil) tris(pentafluor-fenil) sobre suporte de sílica, com o funcionalizador difenilsilano

[PhMe₂NH]⁺[(C₆F₅)₃B (C₆H₄-p-O-SiPh₂-OSílica)]⁻

Uma suspensão em éter (100 ml) de sílica modificada com difenilsilano (10,00 g) (preparada de acordo com 3B5) foi tratada com uma

solução em éter (100 ml) de $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})^-]$ (2,90 g; 4,02 mmol) a 25°C e sob atmosfera de árgon. A solução foi agitada numa câmara anidra durante 2,5 dias e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5X20 ml) e pentano (3X20 ml), e seco sob pressão reduzida.

C6. Preparação do borato de anilínio(4-(4'-hidroxifenil)fenil) tris(pentafluorfenil) sobre suporte de sílica, com o funcionalizador fenilsilano



Uma suspensão em éter (80 ml) de sílica modificada com fenilsilano (4,00 g) foi tratada com borato de dimetilaniônio(4-(4'-hidroxifenil)-fenil)tris(pentafluorfenil) $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})^-]$ (preparada de acordo com 1A2(a-d) (1,20 g; 1,49 mmol) a 25°C e sob atmosfera de árgon. A solução foi agitada numa câmara anidra durante 2 dias e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5X20 ml) e pentano (3X20 ml), e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 5,04 g. IR: ν (Si-H) 2191 cm^{-1} (m); ν (N-H) 3244 cm^{-1} (w). ^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-OSílica (s, -41 ppm). ^{13}C CPMAS: NHMe_2Ph (s, 47,7 ppm). Conteúdo em boro ICP: 0,2251 por cento.

C7. Preparação do tris(pentafluor-fenilborato de (4-(4'-hidroxifenil)fenil) dimetilaniônio, sobre suporte de sílica, funcionalizado com dimetilsilano,



Uma suspensão em éter (60 ml) de sílica modificada com dimetilsilano (1,0 g) foi tratada com $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})^-]$ (0,39 g; 0,49 mmol) à temperatura ambiente e sob atmosfera de árgon. A solução foi agitada em câmara anidra durante 2 dias e o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (5x20 ml) e pentano (3x20 ml), e seco sob pressão

reduzida. Rendimento: 1,20 g. IR: ν (N-H) 3142 cm^{-1} (w). ^{29}Si CPMAS: -O-SiHPh-OSilica (s, -7,6 ppm). Conteúdo em boro ICP: 0,232 por cento.

D. Polimerização em Suspensão em Reactor Descontínuo

1) Copolimerização

Antes da sua utilização um reactor autoclave de 2 litros foi evacuado a 70°C durante 90 minutos. Heptano (550 ml) contendo 13 μmole de tributilalumínio (0,013 ml; 1,0 M em tolueno) foi dividido em duas porções aproximadamente iguais e colocados em dois recipientes de 600 ml de alta pressão. Um recipiente foi tratado com 35 ml de 1-hexeno. O segundo recipiente foi tratado com 0,2 ml de uma solução em tolueno de dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircónio $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, (0,2 mg, 0,494 μmole) e o suporte activado de 3C1 (12 mg; 2,4 μmole baseado em boro). A solução contendo hexeno foi transferido para o reactor previamente aquecido seguido da mistura de catalisador. Etileno foi rapidamente admitido a 125 psi (860 kPa) e o reactor foi mantido a 70°C por meio de um banho de água em recirculação. Etileno foi alimentado quando necessário através de um controlador de caudal em massa. A reacção foi continuada nestas condições por uma hora. O rendimento do polímero foi de 97 g, dando uma produtividade (g de polímero/g de Zr-h.) de $2,15 \times 10^6$, e uma actividade do catalisador (g de polímero/g de catalisador-h.) de 7950.

D2-6) Polimerizações Adicionais em Suspensão em Reactor Descontínuo

As condições de reacção do Exemplo 3D1 foram substancialmente repetidas utilizando quantidades diferentes de dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)-zircónio, tri-isobutil alumínio (TIBA) e hexeno, assim como diferentes tipos e quantidades de suportes activados.

Os resultados estão contidos na Quadro 1.

Quadro 1

Exemplo	Complexo mg(μ mol)	Suporte Activado	TIBAL μ mol	Hexeno ml	Rendimento g	Prod. ¹ ($\times 10^6$)	Act. ²
3D2	0,2(0,5)	3C2	12	35	41	0,9	3360
3D3	0,2(0,5)	3C2	13	35	40	0,9	3570
3D4	0,4(1,0)	3C6	20	40	137	1,5	6720
3D5	1,0(2,5)	3C7	30	20	87	0,4	2810
3D6	0,2(0,5)	3C6	13	70	73	1,6	5530

1. Produtividade g de polímero/g de Zr-h.

2. Actividade g de polímero/g de catalisador-h

D7) Homopolimerização de etileno

a) Antes da sua utilização, um reactor autoclave de 2 litros foi evacuado a 70°C durante 90 minutos. Heptano (350 ml) contendo 25 μ mole de tri-isobutilalumínio (0,025 ml; 1,0 M em tolueno) e 1,0 ml de uma solução em tolueno de dimetilbis(ciclopentadienil)zircónio Cp_2ZrMe_2 , (0,9 mg, 3,7 μ mole) e o suporte activado de 3C6 (30 mg; 5,0 μ mole baseado em boro) foi transferido para o reactor previamente aquecido. Etileno foi alimentado quando necessário através de um controlador de caudal em massa. A reacção foi continuada nestas condições por uma hora. O rendimento do polímero foi de 160 g. $M_w = 155.000$, $M_w/M_n = 2,05$, o T_m (DSC) foi de 138°C.

b) As condições de reacção de 3D3a) foram substancialmente repetidas com a excepção da quantidade de tri-isobutil alumínio que foi de 50 μ mol, o composto de metal de transição foi o dicloreto de bis-ciclopentadienilzircónio, (2 mg; 6,8 μ mol), o suporte activado foi o do 3C6 (60 mg, 12 μ mol baseado em boro), e a temperatura foi mantida a 75°C. O rendimento em polímero foi de 139 g. $M_w = 144.000$, $M_w/M_n = 2,41$, o T_m

(DSC) foi de 135°C.

c) As condições de reacção de 3D23) foram substancialmente repetidas com a excepção da quantidade de tri-isobutil alumínio que foi de 110 µmol, o composto de metal de transição foi o dicloreto de (t-butilamido)dimetil(tetrametil-η⁵-ciclopentadienil)silanotitânio, (10 mg; 27,2 µmol), o suporte activado foi o do 3C1 (200 mg, 40 µmol baseado em boro), e a pressão de etileno foi de 200 psi (1400 kPa). O rendimento em polímero foi de 94,2 g. Mw = 961.000, Mw/Mn = 2,00, o Tm (DSC) foi de 135°C.

d) As condições de reacção de 3D3a) foram substancialmente repetidas com a excepção da quantidade de tri-isobutil alumínio que foi de 50 µmol, o composto de metal de transição foi o dicloreto de bisindenilzircónio, (2 mg; 4,8 µmol) e o suporte activado foi o do 3C1 (80 mg, 13 µmol baseado em boro). O rendimento em polímero foi de 140 g.

Exemplo 4

C. Preparação do Borato de Anilínio (6-hidroxi-2-naftil)tris(pentafluor fenil) sobre suporte de sílica funcionalizada com fenilsilano,



Uma mistura de 1,67 g de $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{6-HOC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B(C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (preparado de acordo com o exemplo 1A3) e 5,0 g de sílica modificada com fenilsilano (preparado de acordo com o exemplo 1B) foi aquecida a refluxo ligeiro e agitada mecanicamente durante 14 horas. Os sólidos foram recolhidos por filtração, lavagem com Et₂O e pentano, e secos sob pressão reduzida. CP-Mas ²⁹Si RMN: -43 ppm. Os sólidos foram determinados como 0,154 por cento em

peso de boro.

D. Polimerização em Suspensão em Reactor Descontínuo

D1. Antes da sua utilização, um reactor de autoclave de 2 litros foi deixado em vácuo durante a noite a 80°C. Uma suspensão em heptano (300 ml) de borato de dimetilanilínio (6-hidroxi-2-naftil) tris(pentafluor-fenilo) sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{sílica-O-SiPhH-OC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B(C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (0,100 mg), dimetil(t-butilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silanotitânio (5mg), e 0,1 ml de uma solução de 25 por cento de Et_3Al em heptano foram transferidos para o reactor previamente aquecido. Etileno foi rapidamente injectado a 180 psig (1200 kPa) e a temperatura do reactor mantida a 80°C por meio de um banho de água em recirculação. O etileno foi alimentado de acordo com as necessidades por meio de um controlador de caudal em massa. O rendimento do polietileno após 60 minutos foi de 50 g.

D2. O procedimento do exemplo 4D1) foi repetido com as seguintes modificações: 0,05 g de $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{sílica-O-SiPhH-OC}_{10}\text{H}_6\text{-2-B(C}_6\text{F}_5)_3]^-$, 0,05 g da solução de Et_3Al , 1,5 mg de Cp_2ZrMe_2 , e 3 psi (20 kPa) de H_2 . O rendimento do polietileno após 60 minutos foi de 144 g.

D3-22. As condições de reacção anteriores foram substancialmente repetidas utilizando complexos de metal de transição, suportes activados, e outras condições de reacção indicadas na Quadro 2. Os resultados estão contidos na Quadro 2. Os pesos moleculares foram determinados por cromatografia de permeabilidade sobre gel (GPC).

Quadro 2

Experi- ência	Su- porte	Comple- xo (μmol)	Scav. (mmol)	C8H16 ¹ ml	H ₂ kPa	Tempo Min.	Rendi- mento (g)	MW x10 ⁶	Mw/ Mn
4D3	4C	TM ² (30)	TEA ³ (1,5)	0	14	60	48	-	-
4D4	"	TP ⁴ (30)	TEA(1,5)	"	"	"	74	1,13	6,1
4D5	"	"	TEA(0,75)	"	"	"	62	1,08	4,9
4D6	"	"	TEA(0,38)	"	"	"	46	1,03	4,9
4D7	"	"	TEA(0,050)	"	"	"	9	-	-
4D8	"	"	TEA(1,5)	"	"	"	61	-	-
4D9	"	"	MAO ⁵ (0,05)	"	"	"	4	-	-
4D10	"	"	TEA(1,5)	"	35	"	52	0,73	5,8
4D11	"	"	TEA(1,5)	"	60	"	52	0,79	4,9
4D12	1C	"	TEA(1,5)	"	280	"	39	0,40	13,5
4D13	"	"	TEA(1,5)	"	"	"	26	-	-
4D14	"	TP(54)	TEA(1,5)	"	14	42	214	-	-
4D15	"	TP(45)	TEA(1,5)	50	28	60	98	0,60	7,3
4D16	"	TP(45)	TEA(1,5)	25	34	"	125	0,80	6,2
4D17	"	TP(90)	TEA(1,5)	50	70	"	62	0,40	14,2
4D18	"	TP(90)	TEA(1,5)	35	"	"	240	0,75	8,6
4D19	"	ZC ⁶ (68)	TEA(0,7)	"	140	"	106	0,04	2,0
4D20	"	RI ⁸ (5)	TEA(0,2)	"	"	30	169	-	-
4D21	3C6	ZB ⁹ (10)	TEA(0,2)	0	"	"	4	-	-
4D22	4C	"	TEA(0,20)	30	"	"	142	-	-

¹. 1-octeno

². dimetil(t-butilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silanotitânio

- ³. Trietilalumínio
- ⁴. 1,3-pentadieno (t-butilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silanotitânio (II)
- ⁵. Metilalumoxana modificada com tri-isobutilalumínio
- ⁶. Dicloreto de bis-ciclopentadienilzircónio
- ⁷. Tri-isobutilalumínio
- ⁸. Rac 1,4-difenilbutadieno-bis(indenil)zircónio (II) (preparado por redução do dicloreto correspondente na presença de 1,4-difenil-1,3-butadieno).
- ⁹. Dicloreto de bis (n-butilciclopentadienil)zircónio

Exemplo 5

Preparação da alumina modificada com dimetilsilano

5,0 g de alumina Plural™ 200 (disponível na Condea Chemie AG) (calcina a 600°C sob vácuo) foi posta em suspensão em 25 ml de pentano, e adicionou-se 4,5 ml (5 mmol/g) de $\text{HMe}_2\text{SiNHSiMe}_2\text{H}$. A mistura foi agitada durante 15 horas. Os sólidos foram recolhidos num funil com síter, lavados com pentano, e secos sob pressão reduzida.

IR: ν 2958, 2904 (C-H), 2102 (br, Si-H) cm^{-1} .

Preparação do suporte activado por reacção da alumina funcionalizada com dimetilsilano com borato de 4-(hidroxifenil)-tris(pentafluorofenil) dimetilaniúnio



1,0 g de alumina modificada com dimetilsilano foi posta em suspensão com 0,35 g de $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})]^-$ em 10 ml de Et_2O durante 12 horas. Ao fim desse tempo os sólidos foram recolhidos por

filtração, lavados com Et₂O e pentano, e secos sob pressão reduzida. IR: 2960, 2908 (C-H), 2131 (Si-H), 1640, 1623, 1591, 1514, 1461, 1261 (vibração do anel aromático) cm⁻¹.

Polimerização em Suspensão em Reactor Descontínuo

Antes da sua utilização, um reactor de autoclave de 2 litros foi deixado em vácuo durante a noite a 80°C. Uma suspensão em heptano (300 ml) de [PhMe₂NH]⁺[(C₆F₅)₃B (C₆H₄-p-O-SiMe₂-O-alumina)]⁻ (0,200 g), Cp₂ZrMe₂ (10 mg), e 0,2 ml de uma solução a 25 por cento de Et₃Al em heptano foram transferidos para o reactor previamente aquecido. Etileno foi rapidamente injectado a 180 psig (1200 kPa) e a temperatura do reactor mantida a 80°C por meio de um banho de água em recirculação. O etileno foi alimentado de acordo com as necessidades por meio de um controlador de caudal em massa. O rendimento do polietileno após 60 minutos foi de 2,16 g.

Exemplo 6

D1-5 Polimerização em suspensão contínua

Uma polimerização em suspensão contínua foi efectuada utilizando um reactor para produtos em suspensão de 10 l de controlo computadorizado, equipado com uma camisa de água exterior, um agitador, um termopar, um tubo mergulhado de adição de catalisador, um tubo mergulhado de adição de diluente, e uma sonda de detecção de nível de capacitância contínua. Estabeleceu-se um caudal constante de diluente isopentano purificado de 4000 g/h, resultando na manutenção dos sólidos no reactor de aproximadamente 60 por cento em peso. O nível do reactor foi mantido em aproximadamente 60 por cento do volume do reactor pela remoção periódica dos conteúdos do reactor. O reactor foi aquecido à

temperatura de 55°C. Iniciou-se um fluxo de hidrogénio de 0,15 L/h, um fluxo de etileno de 650g/h e um fluxo de 1-buteno de 75 g/h e fixou-se a pressão do reactor para 200 psi (1,5 Mpa). A mistura do catalisador foi preparada por combinação de 81 mg (200 μ mol) do (n-BuCp)₂ZrCl₂, 4,90 g do borato de 4-(4'-hidroxifenil)fenil)-tris(pentafluorofenil)dimetilaniínio sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano, preparado de acordo com a preparação 3C6, e 2 mmol de tri-isobutilalumínio (TIBA) em 800 ml de hexano na câmara anidra e colocando a mistura numa bomba de 1 L. Os conteúdos foram em seguida transferidos sob azoto para o recipiente do catalisador com agitação e diluídos com 8 L de isopentano. Do tanque do catalisador sob agitação constante a mistura do catalisador foi lentamente adicionado ao reactor. Os caudais dos etileno e do 1-buteno foram então incrementalmente aumentados. Uma parcela do conteúdo do reactor foi periodicamente passados por meio de uma válvula de descarga para um recipiente aquecido onde o diluente foi rapidamente removido. As propriedades do polímero des-volatilizado foram medidas e registadas. Os dados apresentados no Quadro 3 foram medidos em amostras obtidas após o re-equilíbrio do reactor no seguimento de cada modificação das condições do processo.

Quadro 3

Experiência	C ₂ H ₄ g/h	C ₄ H ₈ g/h	Kg PE g Ti	Rendimento (g)	I ₂ dg/ml n	Mw x10 ⁻⁶	Mw/ Mn	Densidade (δ)g/cm ³	C ₄ H ₈ Mol %	δ em massa g/cm ³
6D1	650	75	0,36	206	0,06			0,0471	<0,2	
6D2	850	100	0,51	339	0,6			0,9354	0,57	
6D3	850	100	0,51	320	2,22	0,101	2,21	0,9321	1,16	0,35
6D4	1000	138	0,64	414	2,71			0,9310	1,52	
6D5	1000	138	0,64		1,46	0,125	2,93	0,9316		0,32

D6-14 Polimerizações contínuas em suspensão

Preparação do (1,4-difenilbutadieno)bis(n-butilciclopentadienil)zircónio

Sob atmosfera de azoto, dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircónio recristalizado (2,02 g, 4,99 mmol) foi colocado em suspensão em hexano com 1,4-difenilbutadieno. Foi adicionada uma solução de n-BuLi em hexanos (2,5 M, 2,05 ml, 5,13 mmol) e formou-se imediatamente uma cor vermelho escuro. Depois de agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente, a mistura foi posta em refluxo durante 2 h. O solvente foi removido sob vácuo e o sólido dissolvido de novo em cerca de 20 ml de hexano a quente. Formaram-se cristais de cor avermelhada. Foi adicionada uma pequena quantidade de hexano e o frasco de reacção foi arrefecido num congelador e em seguida filtrada num meio filtrante médio. Os cristais vermelhos foram isolados através de filtração por meio de um funil filtrante médio, lavados uma vez com hexano a frio, e secos sob vácuo (rendimento de 2,04 g, 76,5 por cento).

Polimerizações

As condições de reacção dos exemplos de 6D1-5 foram substancialmente repetidas com a excepção de que o caudal do isopentano purificado foi colocado a um valor constante de 2500 g/h, a temperatura do reactor a 65°C, e os caudais iniciais de etileno e 1-butenos para respectivamente 1000 g/h e 50 g/h. A mistura do catalisador inicial foi preparado por combinação de 40,5 mg (100 µmol) de (n-BuCp)₂Zr Cl₂, 2,45 g de borato de 4-(4'-hidroxifenil)fenil tris(pentafluorofenil)dimetilaniónio sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano, preparado de acordo com a preparação 3C6, e 1 mmol de TIBA em 400 ml de hexano numa câmara anidra e colocando a mistura

numa bomba. Os conteúdos foram em seguida transferidos sob azoto para o recipiente do catalisador com agitação e diluídos com 8 L de isopentano. Do tanque do catalisador sob agitação constante a mistura do catalisador foi lentamente adicionado ao reactor. Os caudais dos etileno e do 1-buteno foram então incrementalmente aumentados. Um segundo recipiente de catalisador com agitação foi preparado do mesmo modo como o acima mencionado e os dois recipientes de catalisadores foram alternadamente ligados em cada 3-5 h durante as 34 horas da polimerização. Durante a polimerização o precursor do catalisador de metalloceno foi transformado em bis(n-butil-ciclopentadienil)zircónio (II) (1,4-difenilbutadieno), $(n\text{-BuCp})_2\text{Zr}(\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{CHPh})$. Os resultados estão descritos no Quadro 4.

Quadro 4

Experi- riência a	Cat.	H ₂ g/h	C ₂ H ₄ g/h	<u>Kg PE</u> g Ti	I ₂ dg/mi n	Mw X10 ⁻⁶	Mw/ Mn	Densi- dade (δ) g/cm ³	C ₄ H ₈ Mol %	δ em massa g/cm ³
6D6	Zr(IV) ¹	0,15	100	0,61	0,306			0,9389		
6D7	Zr(IV)	0,15	100	0,61	0,325			0,9359		
6D8	Zr(IV)	0,15	100	0,61	1,638			0,9304		
6D9	Zr(IV)	0,15	100	0,61	2,099			0,9285	1,54	0,37
6D10	Zr(IV)	0,15	100	0,61	2.408	0,092	2,098	0,9305	1,70	0,37
6D11	Zr(IV)	0,075	172	1,00	5,24	0,075	2,1	0,9242	2,79	0,36
6D12	Zr(II) ²	0,075	172	0,80	4,57	0,076	2,073	0,9230	2,86	0,35
6D13	Zr(II)	0,075	172	0,80	3,085	0,083	2,181	0,9141	4,76	0,35
6D14	Zr(II)	0,075	250	0,81	2,058	0,092	2,197	0,9126	4,82	0,34

¹. dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircônio

². (1,4-difenilbutadieno)bis(n-butilciclopentadienil)zircônio

Exemplo 7

B Preparação da sílica modificada com fenilsilano tratado com triisobutilalumínio.

B1. Sílica modificada com fenilsilano foi preparada substancialmente de acordo com o procedimento do Exemplo 1B com a exceção de que a sílica seja sílica Sylopol™ 2212 e a temperatura de calcinação seja 400°C. Uma suspensão em heptano (200 ml) desta sílica modificada com fenilsilano (10 g) foi tratada com TIBA (20 ml, 1 M em tolueno) à temperatura

Uma Outra Versão

ambiente. A mistura resultante foi agitada num vibrador durante 12 h e em seguida filtrada, lavada com pentano (3x50 ml), e seca por vácuo. Rendimento: 11,3 g .IR: ν (Si-H) 2170 cm^{-1} (m). ^{29}Si CPMAS: d -24 ppm.

B2 As acima mencionadas condições de reacção foram substancialmente repetidas com a excepção que a sílica (Sylopol™ 2212) seja calcinada a 800°C.

B3. As acima mencionadas condições de reacção foram substancialmente repetidas com a excepção que a sílica (Sylopol™ 2212) seja calcinada a 500°C.

B4. As acima mencionadas condições de reacção foram substancialmente repetidas com a excepção que a sílica (Sylopol™ 2212) seja calcinada a 300°C.

C. Preparação do borato de 4-(4'-hidroxifenil)fenil) trispentafluorofenilo N,N-dimetilanilínio sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano, tratada com tri-isobutilalumínio



C1. Uma suspensão em éter dietílico (200 ml) de fenilsilano sílica modificado com TIBA (7B1) foi tratada com $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-OH})^-]$ (3,01 g; 3,75 mmol) à temperatura ambiente e sob atmosfera de árgon. A solução foi agitada em câmara anidra durante 2 dias o sólido branco resultante foi filtrado, lavado com éter (3x50 ml) e pentano (3x10 ml), e seco por vácuo. Rendimento: 11,25 g. Conteúdo em boro ICP: 0,244 por cento em peso.

C2. A preparação do C1 foi substancialmente encurtada (2-3 horas de tempo de reacção) utilizando tolueno quente em vez de éter dietílico.

C3. A preparação do C1 foi substancialmente repetida utilizando a sílica modificada com fenilsilano, tratada com tri-isobutilalumínio do 7B4.

D. Homopolimerizações de etileno

D1. Antes da sua utilização, um reactor autoclave de 2 litros foi evacuado a 75°C durante 90 minutos. Um catalisador imobilizado sobre suporte foi preparado combinando TIBA (100 mmol; 0,1 ml; 1,0 M em tolueno), heptano (~500 ml) e dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircónio (ⁿBuCp)₂ZrCl₂ (0,1 mg, 0,247 mmol), seguido da adição de borato de 4-(4'-hidroxifenil)fenil tris(pentafluorofenilo) anilínio sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano, tratada com TIBA do 7C1 (7mg; 1,58 mmol). A mistura do catalisador foi transferida por meio da tubagem sob vácuo para o reactor previamente aquecido. Etileno foi rapidamente injectado a 180 psig (1,2 MPa), e a temperatura do reactor foi mantida a 75°C por meio de um banho de água em recirculação. Etileno foi alimentado quando necessário através de um controlador de caudal em massa. Rendimento do polímero: 160 g.(1 h) Mw = 169.000, Mw/Mn = 2,11. Produtividade: 8,0 x 10⁶g PE/g Zr h.

D2. As condições de reacção de 7D1 foram substancialmente repetidas exceptuando que o suporte imobilizado de borato utilizado seja o borato de 4-(4'-hidroxifenil)fenil tris(pentafluorofenilo)anilínio sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano (sílica Sylopol™ 2212, calcinada à temperatura de 500°C (7B3)). As quantidades de reagentes utilizadas foram: (ⁿBuCp)₂ZrCl₂ (0,2 mg, 0,494 mmol), TIBA (100 mmol; 0,1 ml; 1,0 M em tolueno), e borato imobilizado (12 mg; 1,97mmol). Rendimento em polímero: 204 g (1 h). Mw =

184.000, Mw/Mn = 2,38. Produtividade: $4,5 \times 10^6$ g PE/g Zr. h.

D3. As condições de reacção de 7D1 foram substancialmente repetidas com a excepção que o suporte imobilizado de borato utilizado seja o borato de (4-hidroxifenil) tris(pentafluoro-fenilo) anilínio sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano (sílica Sylopol™ 2212, calcinada à temperatura de 800°C (7B2)). As quantidades de reagentes utilizadas foram: (ⁿBuCp)₂ZrCl₂ (0,2 mg, 0,494 mmol), TIBA (100 mmol; 0,1 ml; 1,0 M em tolueno), e borato imobilizado (13,5 mg; 2,16 mmol). Rendimento em polímero: 208 g (1 h). Mw = 156.000, Mw/Mn = 2,09. Produtividade: $4,6 \times 10^6$ g PE/g Zr. h.

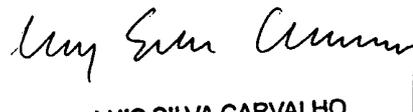
D4. Antes da sua utilização, um reactor autoclave de 2 litros foi evacuado a 80°C durante 90 minutos. Foi adicionado TIBA (350 mmol; 0,35 ml; 1,0 M em tolueno) a heptano (~500 ml) e a solução tratada com dicloreto de (t-butilamido)dimetil-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silano-titânio (0,5 mg, 1,36 mmol) seguida da adição do borato imobilizado do 7C1 (40 mg; 8,5 mmol). A mistura do catalisador foi transferida por meio das tubagens sob vácuo para o reactor previamente aquecido. Etileno foi rapidamente injectado a 200 psig (1,4 MPa), e a temperatura do reactor foi mantida a 80°C por meio de um banho de água em recirculação. Etileno foi alimentado quando necessário através de um controlador de caudal em massa. Rendimento do polímero: 67,7 g.(1 h) Mw = $3,22 \times 10^6$, Mw/Mn = 2,96. Produtividade: $1,0 \times 10^6$ g PE/g Ti. h.

D5. As condições de reacção de 7D4) foram substancialmente repetidas utilizando o metalloceno dicloreto de etileno bis(indenil) zircónio e o borato sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano, tratada com triisobutilalumínio. Os reagentes foram: (EBI)ZrCl₂ (0,13 mg, 0,319 mmol), TIBA (100 mmol, 0,1 ml; 1,0 M em tolueno), e borato imobilizado sobre suporte de sílica modificada com fenilsilano e tratada com TIBA (9,8 mg; 1,54 mmol).

Rendimento do polímero: 170 g.(1 h) $M_w = 130.000$, $M_w/M_n = 2,63$.

Produtividade: $5,9 \times 10^6$ g PE/g Zr h.

Lisboa, 31 de Janeiro de 2001



LUIS SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Um suporte para a utilização na preparação de catalisadores sobre suporte para polimerizações de adição, o qual inclua o produto de reacção de:

(A) um material que seja um óxido inorgânico incluindo uma matriz sólida que tenha uma área superficial de entre 10 e 1000 m²/g (tal como determinada por porosimetria de azoto utilizando o método B.E.T) e seleccionado de entre sílicas, aluminas, alumino-silicatos, aluminofosfatos, argilas ou titanias porosas, ou uma mistura de quaisquer dos anteriores, que tenha à sua superfície derivados funcionalizados silano reactivos de grupos hidroxilo, correspondendo os referidos derivados silano funcionalizados à fórmula: -OSiR₂H, na qual R, independentemente em cada ocorrência, seja hidrogénio ou hidrocarbilo C₁₋₂₀,

incluindo esse material proveniente de um óxido inorgânico funcionalizado menos do que 1,0 mmol de funcionalidade hidroxilo residual por grama, e

(B) um composto activador incluindo:

b₁) um catião que seja capaz de reagir com um composto de um metal de transição para formar um complexo de metal de transição cataliticamente activo, e

b₂) um anião compatível contendo pelo menos um substituinte com capacidade para reagir com os derivados de grupos hidroxilo com funcionalidade silano existentes à superfície do material de óxido inorgânico, assim se formando uma ligação covalente entre o anião compatível e

o suporte.

2. Um suporte de acordo com a Reivindicação 1, em que o substituinte reactivo no anião compatível seja um grupo que contenha a funcionalidade de silano, siloxano, hidrocarbilo xissilano, halo-silano, hidroxilo, tiol, amino, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, aldeído, cetona ou epóxido contendo de 1 a 1×10^6 átomos que não sejam hidrogénio.

3. Um suporte de acordo com a Reivindicação 2, em que o referido grupo seja um radical hidrocarbilo com substituinte hidroxilo.

4. Um suporte de acordo com a Reivindicação 3, em que o referido grupo seja seleccionado de entre os grupos arilo substituído com hidroxilo, aralquilo substituído com hidroxilo, alquilarilo substituído com hidroxilo, alquilo substituído com hidroxilo, haloarilo substituído com hidroxilo, e haloalquilo substituído com hidroxilo.

5. Um suporte de acordo com a Reivindicação 4, em que o referido grupo seja seleccionado de entre o hidroxifenilo, hidroxitoluilo, hidroxibenzilo, hidroxinaftilo, hidroxibisfenilo, hidroxiciclohexilo, hidroxialquilo C_{1-4} , e hidroxipoliestirilo, e os derivados fluorados destes grupos.

6. Um suporte de acordo com a Reivindicação 4, em que o referido grupo seja seleccionado de entre o p-hidroxifenilo, 4-hidroxibenzilo, 6-hidroxi-2-naftilo, 4-(4'-hidroxifenil)fenilo, 4-((4'-hidroxifenil)dimetil-metileno)-fenilo, ou os derivados fluorados destes grupos.

7. Um suporte de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o material de suporte inclua a sílica.

8. Um suporte de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a funcionalidade do hidroxilo residual seja inferior a 0,8 mmol/g.

9. Um suporte de acordo com a reivindicação 8, em que a funcionalidade do hidroxilo residual seja inferior a 0,5 mmol/g.

10. Um suporte de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o composto activador esteja presente numa quantidade de entre 0,001 a 10 mmol por grama de óxido inorgânico.

11. Um suporte de acordo com a reivindicação 10, em que a quantidade referida do composto activador esteja entre 0,01 e 1 mmol por grama de óxido inorgânico.

12. Um suporte de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a área superficial esteja entre 100 a 600 m²/g e o volume da porosidade esteja entre 0,2 a 2 cm³/g.

13. Um suporte de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, incluindo adicionalmente um alumoxana, ou um composto de hidrocarbílalumínio segundo a fórmula AlR₃, em que R seja hidrocarbilo C₁₋₂₀ ou hidrocarbiloxi.

14. Um suporte de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o componente aniónico do composto activador B utilizado conforme a invenção presente corresponda à fórmula



na qual:

D seja um substituinte reactivo no anião compatível,

M' seja boro ou alumínio no estado de oxidação de 3; e

Q seja um grupo hidrocarbíl-, hidrocarbiloxi-, hidrocarbíl- fluorado, hidrocarboxi- fluorado, ou sililhidrocarbíl- fluorado com até 20 átomos que não sejam hidrogénio.

15. Um suporte de acordo com a reivindicação 14, em que o composto activador seja um sal com a fórmula



na qual:

G^{+e} seja a parte catiónica restante de um sal de um ácido de Brönsted, um catião oxidante, um ião carbónio ou um ião silílio;

$[D M' Q_3]^{-e'}$ seja um anião compatível, não coordenante como definido na reivindicação 14; e

e seja um inteiro de 1 a 3.

16. Um suporte de acordo com a reivindicação 15, em que e seja 1.

17. Um suporte de acordo com a reivindicação 15 ou a reivindicação 16, na qual G^{+e} seja um catião acídico de Bronsted seleccionado de entre os catiões amónio tri-alquil-substituidos, catiões N,N-dialquilanilínio,

catiões dialquilamónio; catiões triarilfosfónio, dietiloxónio, dimetilsulfónio; dietilsulfónio e difenilsulfónio.

18. Um suporte de acordo com a reivindicação 15, em que:
M' seja boro; e
Q seja pentafluorofenilo.

19. Um suporte de acordo com a reivindicação 18, em que o anião do activador seja seleccionado de entre

(4-hidroxifenil)borato de tris(pentafluorofenilo),
(4-hidroxifenil)borato de tris-(2,4-difluorofenilo),
(4-hidroxitetrafluorofenil)borato de tris(pentafluorofenilo),
(4-hidroxifenil)borato de tris-(3,5-difluorofenilo),
(4-hidroxifenil)borato de tris-(3,5-di-trifluorometilfenilo),
(2-hidroxietil)borato de tris(pentafluorofenilo),
(4-hidroxibutil)borato de tris(pentafluorofenilo),
(4-hidroxiciclohexil)borato de tris(pentafluorofenilo),
(4-hidroxi-2,6-dimetilfenil)borato de tris(pentafluorofenilo),
(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)borato de tris(pentafluorofenilo),
4-(4'-hidroxifenil)-fenilborato de tris(pentafluorofenilo),
4-(4'-hidroxi-2',6'-dimetilfenil)-fenilborato de tris(pentafluoro-
fenilo), e
(6-hidroxi-2-naftil)borato de tris(pentafluorometilo).

20. Um catalisador sobre suporte incluindo um suporte definido na reivindicação 1 e (C) um composto de metal de transição contendo pelo menos um grupo ligante aniónico com uma ligação π e um substituinte com capacidade de reagir com o composto activador para formar por este meio um complexo de metal de transição cataliticamente activo.

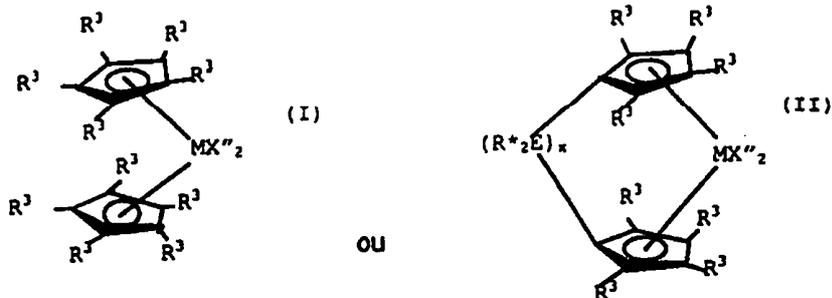
21. Um catalisador sobre suporte de acordo com a reivindicação 20, na qual o suporte seja definido como em qualquer uma das reivindicações de 2 a 19.

22. Um catalisador sobre suporte de acordo com a reivindicação 20 ou a reivindicação 21, na qual o grupo ligante aniônico com ligação π do composto de metal de transição (C) seja um grupo dienilo, um grupo alilo, grupo areno, ou derivados substituídos do acima referidos, conjugados ou não conjugados, cíclicos ou não cíclicos.

23. Um catalisador sobre suporte, de acordo com a Reivindicação 22, em que o grupo ligante aniônico com ligação π seja um grupo ciclopentadienilo ou um seu derivado substituído.

24. Um catalisador sobre suporte de acordo com a reivindicação 22 ou a reivindicação 23, em que o metal de transição seja titânio, zircônio ou háfnio.

25. Um catalisador sobre suporte de acordo com a reivindicação 24, na qual o composto de metal de transição (C) corresponda à fórmula:



-7- *Um Saler Usando*

em que:

M seja titânio, zircônio ou háfnio, nos estados formais de oxidação +2 ou +4;

R^3 , independentemente em cada ocorrência, seja seleccionado de entre o hidrogénio, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo e as suas combinações, contendo R^3 até 20 átomos que não sejam hidrogénio, ou que os grupos adjacentes a R^3 possam formarem entre si um derivado divalente, formando assim um sistema anelar fusionado, e

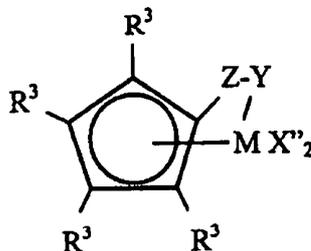
X'' , independentemente em cada ocorrência, seja um grupo ligante aniónico contendo até 40 átomos que não sejam hidrogénio, ou dois grupos X'' poderem ligarem-se entre si formando um grupo ligante aniónico divalente de até 40 átomos que não sejam hidrogénio, ou em conjunto seja um dieno conjugado contendo de 4 a 30 átomos que não sejam hidrogénio formando um complexo π com M, em que M esteja no estado de oxidação formal de +2,

E seja silício ou carbono,

R^* , independentemente em cada ocorrência, seja hidrogénio ou seleccionado de entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi e as suas combinações, considerando que R^* contenha até 30 átomos de carbono ou silício, e

x seja de 1 a 8.

26. Um catalisador sobre suporte de acordo com a reivindicação 24, na qual o composto de metal de transição (C) corresponda à fórmula:



em que:

M seja titânio, zircônio ou háfnio, nos estados formais de oxidação +2 ou +4;

R^3 , independentemente em cada ocorrência, seja seleccionado de entre o hidrogénio, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo e as suas combinações, contendo R^3 até 20 átomos que não sejam hidrogénio, ou que os grupos adjacentes a R^3 possam formarem entre si um derivado divalente, formando assim um sistema anelar fusionado,

cada X'' seja um grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi ou sililo, estes grupos contendo até 20 átomos que não sejam hidrogénio, ou dois grupos X'' formando um dieno conjugado C_{5-30} ;

Y seja -O-, -S-, -NR*-, -PR*-; e

Z seja SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, ou GeR^*_2 , em que R^* , independentemente em cada ocorrência, seja hidrogénio ou um grupo seleccionado de entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi e as suas combinações, considerando que R^* contenha até 30 átomos de carbono ou de silício.

27. Um catalisador sobre suporte de acordo com qualquer uma das Reivindicações de 22 a 26, incluindo adicionalmente um alumoxana, ou um composto de hidrocarbílalumínio segundo a fórmula AlR_3 , em que R seja hidrocarbilo C_{1-20} ou hidrocarbiloxi.

28. Um processo de polimerização de adição em que um ou mais monómeros polimerizáveis de adição sejam colocados em contacto, sob condições de polimerização de adição, com um catalisador sobre suporte segundo qualquer uma das Reivindicações de 22 a 27.

29. Um processo de polimerização de adição de acordo com a Reivindicação 28 conduzida sob condições de polimerização em suspensão ou em fase gasosa.

30. Um processo de polimerização de adição em fase gasosa de acordo com a Reivindicação 29, na qual esteja presente monómero condensado ou diluente inerte.

31. Um método de preparação de um suporte segundo qualquer uma das Reivindicações de 1 a 19, em que inclua a reacção de:

(A) um material que seja um óxido inorgânico incluindo uma matriz sólida que tenha uma área superficial de entre 10 e 1000 m^2/g (tal como determinada por porosimetria de azoto utilizando o método B.E.T) e seleccionado de entre sílicas, aluminas, alumino-silicatos, aluminofosfatos, argilas ou titânias porosas, e uma mistura de quaisquer dos anteriores, que tenha à sua superfície derivados funcionalizados silano reactivos de grupos hidroxilo, correspondendo os referidos derivados silano funcionalizados à fórmula: -

OSiR_2H , na qual R, independentemente em cada ocorrência, seja hidrogénio ou

hidrocarbilo C_{1-20} , incluindo esse material proveniente de um óxido inorgânico funcionalizado menos do que 1,0 mmol de funcionalidade hidroxilo residual por grama, e

(B) um composto activador incluindo:

b₁) um catião que seja capaz de reagir com um composto de um metal de transição para formar um complexo de metal de transição cataliticamente activo, e

b₂) um anião compatível contendo pelo menos um substituinte com capacidade para reagir com os derivados do grupos hidroxilo com funcionalidade silano existentes à superfície do material de óxido inorgânico, assim se formando uma ligação covalente entre o anião compatível e o suporte.

32. Um método de preparação de um suporte de acordo com qualquer uma das Reivindicações de 1 a 19, incluindo:

(A) reagindo um material que seja um óxido inorgânico incluindo uma matriz sólida que tenha uma área superficial de entre 10 e 1000 m^2/g (tal como determinada por porosimetria de azoto utilizando o método B.E.T) e seleccionado de entre sílicas, aluminas, alumino-silicatos, aluminofosfatos, argilas ou titánias porosas, e uma mistura de quaisquer dos anteriores, com um agente funcionalizante de silano ou de cloro-silano para formar na sua superfície derivados funcionalizados silano reactivos de grupos hidroxilo, correspondendo os referidos derivados silano reactivos funcionalizados

à fórmula: -

OSiR_2H , na qual R, independentemente em cada ocorrência, seja hidrogénio ou

hidrocarbilo C_{1-20} , para reduzir a funcionalidade hidroxilo residual por grama do referido material proveniente de um óxido inorgânico a um valor inferior a 1,0 mmol, e

(B) reagindo o referido material funcionalizado silano com um composto activador incluindo:

b₁) um catião que seja capaz de reagir com um composto de um metal de transição para formar um complexo de metal de transição cataliticamente activo, e

b₂) um anião compatível contendo pelo menos um substituinte que reaja com os referidos derivados com funcionalidade silano existentes à superfície, assim se formando uma ligação covalente entre o anião compatível e o suporte.

Lisboa, 31 de Janeiro de 2001


LUIS SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA