

ALARGAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DE POLÍMEROS SINTETIZADOS COM CATALISADORES METALOCÊNICOS *DUAL-SITE*

João H. Z. dos Santos*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Adriano G. Fisch, Nilo S. M. Cardozo e Argimiro R. Secchi

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Eng. Luis Englert, s/n, Campus Central, 90040-040 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 28/6/07; aceito em 20/9/07; publicado na web em 8/7/08

BROADENING OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMERS SYNTHESIZED BY METALLOCENE-BASED DUAL-SITE CATALYSTS. The main topics related to the use of dual-site catalysts in the production of polymers with broad molecular weight distribution are reviewed. The polymerization using dual-site catalysts is more economical and allows to produce a higher quality product than other processes, such as polymer blend and multistage reactors. However, the formulation of these catalysts is quite complicated since the same catalyst must produce distinct polymer grades. In addition, the release of patents concerning the combination of metallocenes and new technologies for polymerization shows that polymerization processes using dual-site catalysts are of current industrial interest.

Keywords: metallocene; *dual-site*; molecular weight distribution.

INTRODUÇÃO

Catalisadores para a produção de poliolefinas têm sido continuamente estudados e melhorados desde o advento do primeiro catalisador Ziegler-Natta. Ao longo desses esforços, diferentes tipos de complexos foram investigados, entre eles os metallocenos. Durante a década de 50, o titanoceno (Cp_2TiCl_2) foi um dos primeiros metallocenos a ser estudado. Nesses estudos, esse catalisador não apresentou uma atividade suficientemente alta para possibilitar uma aplicação industrial ao ser ativado com um alquil alumínio comum. Infelizmente, essa conclusão pode ser estendida para os demais metallocenos. Os catalisadores metallocênicos tornaram-se atrativos industrialmente após os estudos de Sinn e Kaminsky, no final da década de 70, que apresentaram o co-catalisador metilaluminoxano (MAO) formado pela hidrólise parcial de trimetilalumínio (TMA) como agente de ativação. Com esse co-catalisador, os metallocenos polimerizam com atividades mais altas e adequadas ao emprego em processos industriais.¹⁻³ A partir desse ponto, iniciaram-se intensivas pesquisas direcionadas para solucionar problemas relacionados aos processos industriais, principalmente de adaptação aos processos Ziegler-Natta heterogêneos já existentes. Além disso, pesquisas relacionadas a novos tipos de estruturas organometálicas metallocênicas e não-metallocênicas foram e continuam em desenvolvimento.⁴⁻⁶

Os sistemas metallocênicos permitem produzir polímeros com alta atividade catalítica, podendo ser até 100 vezes superior à atividade de um catalisador Ziegler-Natta convencional. Além disso, os metallocenos sintetizam quase todos os tipos de polímeros estereo-específicos, como os polipropilenos isotático, sindiotático, hemitático e de bloco, graças principalmente à simetria e à esfera de coordenação do metal de transição.⁷ Os polímeros sintetizados com esses catalisadores apresentam uma distribuição estreita de massa molar, isto é, polímeros com polidispersão próxima a dois,

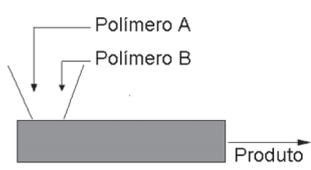
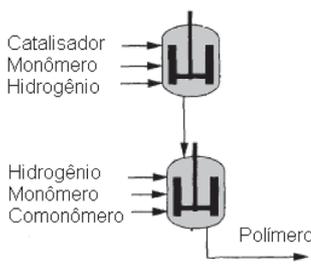
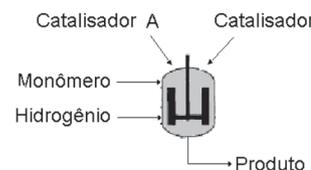
o que é atribuído à existência de apenas um tipo de sítio ativo. Embora uma distribuição estreita permita uma melhora nas suas propriedades mecânicas, esses polímeros não apresentam boas propriedades reológicas, necessárias à processabilidade da resina, especialmente para altas massas molares.⁸⁻¹⁰

Para a obtenção de polímeros com uma distribuição de massa molar larga é necessário sintetizá-los com cadeias de tamanhos diferentes. A Tabela 1 mostra alguns processos industriais típicos, suas vantagens e desvantagens. O processo mais difundido é a blenda de polímeros com especificações adequadas para a obtenção de um determinado produto final. Além desse processo, a produção de polímeros com distribuições mais largas de massa molar pode ser feita com um catalisador de sítio único, utilizando condições distintas de operação ou zonas de polimerização, tal como um sistema de múltiplos estágios.^{11,12} Vários processos de 2 estágios são revisados na patente de Cozewith *et al.*¹³ Esses processos são difíceis de controlar e no mínimo devem apresentar dois reatores em série (ou duas zonas de reação), levando a um alto investimento de capital e operação. Além disso, o produto freqüentemente não é homogêneo, tendo algumas partículas inteiramente formadas de polímero sintetizado em uma ou outra condição de operação. Outra forma de melhorar a processabilidade da resina, porém sem alargar a distribuição de massa molar média, é a inserção de cadeias laterais longas na cadeia principal do polímero.⁸ Esse processo é realizado utilizando-se catalisadores metallocênicos específicos, que favorecem a geração de cadeias de polímeros com uma olefina terminal (via mecanismo de terminação por eliminação de hidrogênio β) para serem coordenadas ao centro metálico e inseridas na cadeia.

Outra possibilidade para a obtenção de polímeros com uma distribuição de massa molar larga é a utilização de uma combinação de diferentes complexos catalíticos, que apresenta sítios com diferentes reatividades, e que pode ser utilizada em um único reator e em uma condição fixa de operação.¹⁴ Nesse sentido, a utilização de um catalisador formado pela combinação de diferentes metallocenos (catalisador *dual-site*) tem sido posta como a melhor

*e-mail: jhzds@iq.ufrgs.br

Tabela 1. Processos de produção de polímeros com distribuição mais larga de massa molar: suas vantagens e desvantagens

| Processo | Vantagens | Desvantagens |
|--|---|--|
|  | Independência do processo de produção do polímero | Alto custo energético; processo pós-reator |
|  | Permite a produção de produtos de diferentes especificações | Controle de processo difícil; alto custo de capital; alto custo operacional; produto nem sempre homogêneo |
|  | Produto mais homogêneo; economia energética | Dificuldade de produção de produtos de diferentes especificações com o mesmo sistema catalítico |

opção considerando aspectos econômicos e de operação do reator.¹⁵ Além disso, as resinas produzidas a partir de catalisadores *dual-site* apresentam uma qualidade superior devido à íntima mistura entre as diferentes frações de massa molar do polímero, permitindo a obtenção de resinas com menor teor de géis, que são frações de polímero de alta massa molar média concentradas em determinadas regiões.¹⁶

Industrialmente, os catalisadores *dual-site* apresentam dificuldades em relação ao controle da produtividade e da massa molar média do polímero produzido em cada metaloceno, o que é necessário para a produção de resinas com diferentes especificações usando o mesmo catalisador.¹⁷ Esse problema ainda é agravado pelo surgimento de novas especificações de resinas, oriundas das exigências do mercado, de novas aplicações e desenvolvimentos. Os processos patenteados que utilizam algum tipo de catalisador *dual-site* apresentam distintas maneiras de controlar a massa molar média do polímero sintetizado em cada tipo de sítio ativo e/ou de controlar a fração de sítio no reator.^{18,19} Como exemplos de formulações de catalisadores *dual-site* encontrados em patentes, podem-se citar combinações de complexos metalocênicos com não-metalocênicos, principalmente, aqueles à base de cromo e titânio. Novas formas para a heterogeneização e injeção dos catalisadores no reator são também propostas.¹⁶ Nesses casos, algumas vantagens e propriedades de polímeros obtidas devido à utilização de metalocenos são reduzidas ou, no pior dos casos, perdidas.

Frete ao interesse industrial e às vantagens pertinentes aos catalisadores *dual-site*, este artigo faz uma revisão dos principais tópicos relacionados à aplicação desses catalisadores para a produção de polímeros com larga distribuição de massa molar. As limitações desses sistemas catalíticos são também analisadas, relacionando o mecanismo cinético de cada metaloceno envolvido com o controle da massa molar média e sua distribuição pelas variáveis de processo.

METALOCENOS: RELAÇÃO ESTRUTURA – PROPRIEDADES

A relação entre a estrutura do metaloceno e a cinética de reação é bastante complexa. De especial interesse é a influência conjunta das condições estéricas, eletrônicas e de simetria molecular sobre a ocorrência das reações de propagação e de terminação (mecanismo e constantes de velocidade), que determinam a massa molar média das cadeias de polímero formado. A versatilidade dos complexos metalocênicos é atribuída à vasta possibilidade de modificações em sua estrutura, possibilitando produzir catalisadores com características estéricas, eletrônicas e de simetria bastante distintas. A relação entre essas três condições influencia a atividade catalítica, a massa molar média, a estereoespecificidade e a estereorregularidade do polímero formado.

A estrutura básica de um metaloceno é composta por um metal de transição M (geralmente Zr, Hf ou Ti) ligado a dois anéis aromáticos que podem estar ligados ou não por uma ponte B (*ansa* metalocenos) (Figura 1). Os ligantes (L) do metal podem ser os mesmo (ciclopentadienila - Cp, indenila - Ind ou fluorenila - Flu) ou não. Substituições em determinadas posições dos ligantes (R) podem ocorrer, alterando significativamente as características do complexo. Entretanto, é indispensável ter em mente, que é o conjunto da estrutura do composto que determina a atividade e a massa molar média. Revisões detalhadas, que discutem as tendências das modificações sobre a estrutura do complexo metalocênico, podem ser encontradas na literatura.^{7,20-22}

Natureza do ligante L em L_2ZrCl_2

Metalocenos formados por anéis ciclopentadienila (Cp) e indenila (Ind) exibem atividades mais altas. O ligante fluorenila

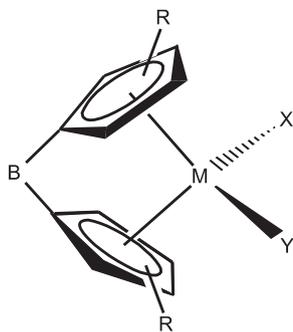


Figura 1. Esquema da estrutura básica dos complexos metalocênicos

(Flu) mostra uma atividade inferior devido à possível coordenação do ligante ao centro metálico, via ligação η^1 , η^3 ou η^5 , formando complexos instáveis. A massa molar média do polímero aumenta de acordo com a dimensão do ligante na seguinte ordem: Cp < Ind < Flu. Devido à dimensão do ligante fluorenila, a reação de terminação por eliminação de hidrogênio β é reduzida significativamente. A Figura 2 exemplifica a estrutura dos três ligantes.

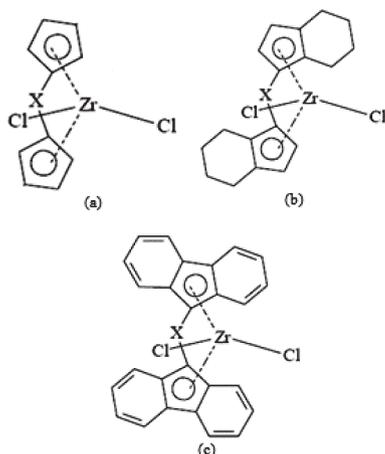


Figura 2. Estrutura de metalocenos dotados de diferentes ligantes: Cp (a), Ind (b) e Flu (c)

Quando são polimerizadas olefinas proquirais, tal como o propeno, o efeito de rotação do ligante indenila altera a simetria do complexo modificando sua estereoespecificidade. Nesse caso, o metaloceno é capaz de produzir blocos de polímero isotático e atático.

Natureza do metal de transição M

A natureza do metal de transição influencia a atividade catalítica e a massa molar média do polímero. Zircônio é o metal mais utilizado juntamente com outros metais, como háfnio e titânio. Os complexos metalocênicos à base de zircônio exibem, em geral, maiores atividades catalíticas, enquanto que os complexos à base de háfnio e titânio produzem polímeros de massa molar média mais elevada, porém com menor atividade catalítica. Isto está relacionado com a ligação metal-carbono mais forte, que dificulta a inserção da olefina, mas, por sua vez, reduz a ocorrência das reações de terminação. Maior estabilidade térmica é encontrada para hafnocenos e titanocenos.

Substituições R nos ligantes

Os ligantes podem ter diversas substituições levando a um com-

posto com propriedades diferentes do original. Alguns exemplos de substituições são dadas a seguir.

Substituição no ligante ciclopentadienila em $(RCp)_2ZrCl_2$

Em geral, substituintes alquila com três ou mais carbonos aumentam a atividade catalítica em comparação com o Cp_2ZrCl_2 devido a fatores eletrônicos, que afetam a eletrofilicidade do metal e a distância da ligação metal-carbono, e a fatores de impedimento estereoquímicos, que afetam a distância entre o complexo catiônico e o contra-íon formado pelo MAO.^{23,24}

Substituição no ligante indenila em $(R-1-Ind)_2ZrCl_2$

A presença de grupos alquila simples (metila, etila ou *iso*-propila) causa uma redução na atividade em relação ao Ind_2ZrCl_2 . Grupos mais volumosos que *iso*-propila não apresentam atividade significativa por causar um forte impedimento à inserção da olefina. Complexos com substituições em $(R-2-Ind)_2ZrCl_2$ exibem mais baixas atividades que o análogo na posição 1.²⁵

Substituição no ligante fluorenila em $C_2H_4(RFlu)_2ZrCl_2$

A substituição de metilas em determinadas posições do anel fluorenila influencia fortemente a atividade catalítica do complexo. Substituições nas posições 4 e 5, que estão localizadas diretamente sobre centro ativo, aumentam a atividade em polimerização de eteno, mas não influenciam a massa molar média do polímero devido ao grupo metila ser um substituinte pouco volumoso. Quando propeno é polimerizado, as metilas reduzem a atividade devido ao efeito estérico na coordenação do monômero.

Ponte entre os anéis

Uma ponte entre os anéis ciclopentadienila do tipo $(Cp-B-Cp)ZrCl_2$, onde B = $-SiMe_2-NX-SiMe_2-$ e com X sendo um alquil substituinte, confere mais alta atividade e polímero com maior massa molar média em relação ao Cp_2ZrCl_2 . De forma geral, o aumento da atividade se deve à mais fácil inserção do monômero devido ao maior ângulo de abertura entre os ligantes causado pela existência da ponte.²⁰ Esse mesmo resultado pode ser estendido para os ligantes indenila e fluorenila. Uma revisão mais detalhada pode ser encontrada em Wang.²⁶

CINÉTICA DE REAÇÃO

Discute-se, a seguir, as principais reações envolvidas na polimerização com metalocenos, como a ativação e desativação do catalisador e as reações de propagação e terminação de cadeia. Revisões mais detalhadas da cinética de polimerização para metalocenos podem ser obtidas na literatura.²⁷⁻²⁹

Ativação e desativação

A ativação de metalocenos é realizada através da reação com um co-catalisador alquil-aluminoxano, geralmente metil-aluminoxano (MAO), obtido através da hidrólise parcial do trimetilalumínio (TMA).³⁰ A composição e a forma estrutural do MAO ainda permanecem incertas. Contudo, estudos têm mostrado que o MAO (ou a solução de MAO) é formado por compostos volumosos $(AlOMe)_x(TMA)_y$, onde $x = 6, 9$ e 12 e $y = 1$ e 2 , com estruturas semelhantes a gaiolas.³⁰⁻³³ O sítio ativo é composto por um par iônico formado pelo cátion metalocênico monometilado e o seu contra-íon formado pelo MAO-TMA.

A ativação tem sido estudada intensivamente, principalmente através de espectroscopia na região do UV-vis, buscando elucidar

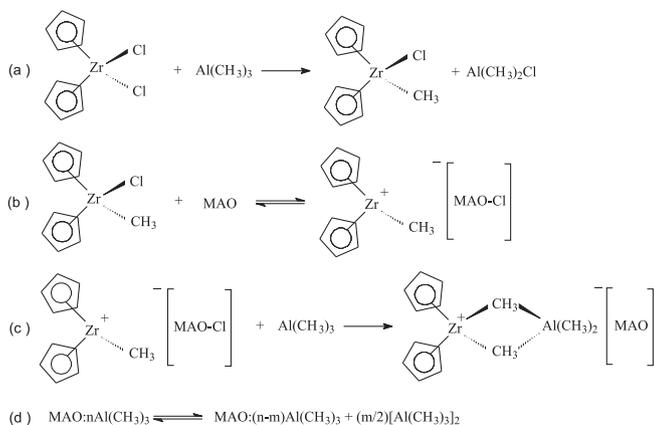


Figura 3. Mecanismo cinético envolvido na ativação de metallocenos

o mecanismo cinético e a função do contra-íon na atividade catalítica.^{34,35} De acordo com esses trabalhos, um mecanismo geral para a ativação do metalloceno diclorado é descrito na Figura 3.

De acordo com o mecanismo apresentado na Figura 3a-d, o primeiro cloro é extraído pelo TMA livre do MAO formando uma espécie monometilada monoclorada com $\text{Al/Zr} < 30$. A Figura 3d mostra o equilíbrio em tolueno entre o MAO e o TMA livre (dímero) proposto a partir de dados experimentais de caracterização do MAO. Esses mesmos estudos mostram que o teor de TMA livre no MAO comercialmente encontrado é de aproximadamente 3,5%.³⁶ Outros artigos mostram que o teor de TMA no MAO pode chegar a alcançar valores da ordem de 20 a 30%.³⁷ Segundo a Figura 3b, o segundo cloro é extraído pelo MAO formando um complexo catiônico com $30 < \text{Al/Zr} < 150$. Entretanto, esse complexo é inativo em baixas razões Al/Zr devido à interação com o cloro presente no contra-íon formado pelo MAO ou presente no cloreto de dimetilalumínio (DMAC), que é formado como um subproduto. A alta atividade catalítica característica dos metallocenos é atingida somente com um grande excesso de MAO ($\text{Al/Zr} > 1000$) com a formação da estrutura bimetalica dada na Figura 3c. Caso o metalloceno precursor seja uma espécie dimetilada (Cp_2ZrMe_2), não haverá a presença do cloro, permitindo produzir uma espécie ativa com baixas razões Al/Zr .³⁸

A influência do contra-íon formado pelo aluminóxano depende fortemente da sua macroestrutura. Aluminóxanos, tal como etilaluminóxano (EAO) e isobutilaluminóxano (*i*BAO), apresentam macroestruturas distintas e produzem sítios ativos com atividades catalíticas diferentes, o que permite, inclusive, um alargamento discreto da distribuição de massa molar ($\text{PD} = 4-6$) quando uma mistura de aluminóxanos é utilizada na ativação.^{39,40} Em geral, o aluminóxano formado pelo trimetilalumínio (MAO) exibe atividades mais elevadas em relação aos outros aluminóxanos.

Além da ativação, o complexo MAO desempenha outras funções durante a polimerização. As suas macroestruturas protegem o sítio ativo de impurezas do meio, evitando sua desativação, e estabilizam o complexo ativo catiônico. Para desempenhar suas muitas funções e gerar uma espécie ativa de alta atividade catalítica, é necessário um excesso de MAO em relação à quantidade molar de metal de transição. As razões da necessidade desse excesso de MAO têm sido estudadas. Alguns pesquisadores apontam para a necessidade de geração de espécies volumosas que contenham um maior número de sítios ácidos de Lewis, necessários à ativação do metalloceno.^{33,39}

A desativação do complexo catiônico ativo pode ocorrer via uma reação bimolecular, principalmente quando o metalloceno não está imobilizado sobre um suporte. Reações com impurezas presentes no meio reacional também podem levar à desativação do

complexo ativo. Além disso, complexos metalocênicos podem sofrer decomposição em temperaturas elevadas.

Propagação e terminação das cadeias

O primeiro passo do mecanismo de polimerização é a coordenação da olefina ao centro metálico. Após, a olefina é inserida entre o carbono da cadeia de polímero e o metal de transição. A inserção consiste na migração da cadeia de polímero para a olefina, criando um novo sítio na posição da antiga da cadeia, que passa a estar disponível para a coordenação de uma nova molécula olefina. As Figuras 4a,b ilustram o mecanismo de polimerização para a inserção de eteno.

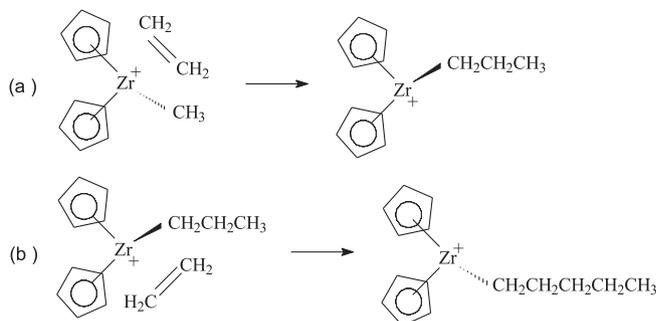


Figura 4. Mecanismo de inserção de olefina na cadeia polimérica: (a) primeira inserção e (b) inserção subsequentes

Uma olefina quiral, tal como o propeno, possui quatro maneiras de coordenar sobre o metal de transição, cada qual com uma energia correspondente.²⁸ Para ter uma estereoespecificidade preferencial, a diferença de energia deve favorecer uma das faces de coordenação do monômero. A estereoespecificidade pode ser controlada por grupos substituintes volumosos nos anéis, favorecendo uma ou outra face ou, ainda, impedindo a migração da cadeia durante a inserção.

As reações de terminação de cadeia que ocorrem com metallocenos são dependentes da geometria do metalloceno, do monômero e das condições de reação. Em geral, as reações de eliminação de hidrogênio β , tanto para o monômero em coordenação como para o metal de transição, são os mecanismos principais.^{41,42} Os metallocenos, em geral, apresentam-se bastante reativos à terminação por hidrogênio, que é o principal agente de controle de massa molar empregado industrialmente. Além desses mecanismos, em alguns metallocenos e dadas condições experimentais, a terminação envolvendo reação com um alquil alumínio tem se apresentado como o mecanismo preferencial.⁴³ A Figura 5a-d mostra os principais mecanismos de terminação de cadeia encontrados na polimerização.

Os mecanismos de terminação por eliminação de hidrogênio β (Figura 5a,b) têm importância relevante na cinética de polimerização, pois a cadeia de polímero morto fica com uma olefina terminal, que pode ser coordenada ao centro metálico agindo como um macromonômero e formando cadeias laterais longas (*long chain branches*). Catalisadores com geometrias específicas foram desenvolvidos para produzir macromônmeros e permitir a ocorrência acentuada de cadeias laterais longas na estrutura da cadeia principal.⁴⁴⁻⁴⁶ Essas cadeias longas permitem ao polímero propriedades reológicas que melhoram o seu processamento, sem, no entanto, ter uma larga distribuição de massa molar ou ser bimodal.

COMBINAÇÃO DE COMPLEXOS METALOCÊNICOS

Conforme já comentado, para a obtenção de polímeros com

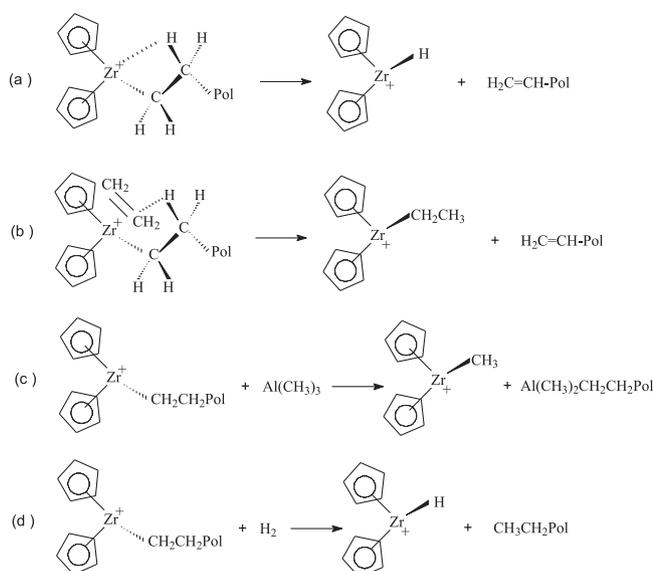


Figura 5. Principais mecanismos de terminação: (a) eliminação de hidrogênio β para o metal de transição, (b) eliminação de hidrogênio β para o monômero em coordenação, (c) por alquil-alumínio e (d) por adição de hidrogênio

uma distribuição de massa molar larga é necessário sintetizar cadeias de tamanhos diferentes. No processo industrial e acadêmico, o principal índice adotado para a análise da distribuição de tamanho cadeia é a polidispersão (Equação 1), que é entendida como a razão entre a massa molar média mássica e numérica.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (1)$$

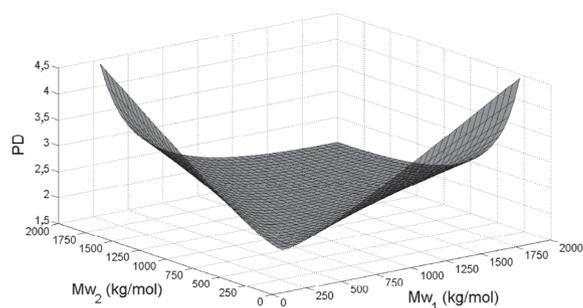
Para polímeros sintetizados por metallocenos a distribuição de massa molar é estreita e o valor da PD é próximo de 2. Distribuições mais largas são obtidas com catalisadores Ziegler-Natta onde a PD apresenta valores típicos de 4-10 e pode chegar a 50 com catalisadores Phillips. Para uma combinação de diferentes polímeros, a Equação 1 pode ser estendida para a Equação 2, onde f_i é a fração mássica de cada polímero na mistura, que é amplamente aplicada na predição da PD para a blenda de polímeros.

$$PD = \sum_i f_i M_{w_i} \times \sum_i \frac{f_i}{M_{n_i}} \quad (2)$$

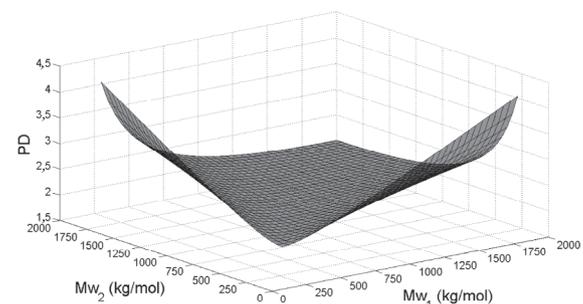
A Figura 6 mostra o gráfico da Equação 2 para a combinação de dois polímeros em função de suas massa molares (M_w).

Claramente na Figura 6 pode-se perceber uma ampla região central na qual a PD não é significativamente diferente de 2. Os maiores valores de PD são obtidos quando misturados polímeros de M_w bastante distintos. Outra peculiaridade é que a máxima PD é obtida quando misturadas partes iguais de cada polímero, isto é, $f_i = 0,5$, o que pode ser percebido comparando os valores máximos de PD obtidos para cada valor de f_i na Figura 6.

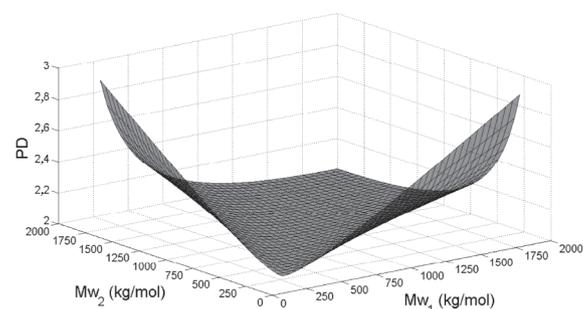
Em se tratando de processos industriais com catalisadores *dual-site*, onde a blenda de polímeros é produzida no reator, o controle sobre a massa molar média do polímero sintetizado em cada complexo metalocênico presente na formulação do catalisador passa a ter uma função de destaque para a obtenção de um produto com distribuição mais larga. Para permitir uma aplicação industrial cada complexo metalocênico contido deve produzir cadeias de tamanho diferentes e permitir que alguma variável industrial possa controlar o seu tamanho.



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Polidispersões para a blenda de diferentes frações de polímeros preditas a partir da Equação 2: (a) $f_1 = 0,5$, (b) $f_1 = 0,3$ e (c) $f_1 = 0,1$

Os metallocenos apresentam diferentes sensibilidades ao hidrogênio, que geralmente é inserido ao meio reacional como agente de terminação de cadeia.⁴⁷ Essa característica permite que a concentração de hidrogênio seja utilizada como variável de controle da massa molar média e da sua distribuição, uma vez combinados metallocenos que apresentem diferenças significativas para essa taxa de terminação. Entretanto, a utilização do hidrogênio para o controle da distribuição da massa molar tem sido relatada como deficiente em aplicações industriais⁴⁸ com catalisadores *dual-site* formados por metallocenos com diferentes sensibilidades ao hidrogênio. Isto é particularmente esperado para combinações de metallocenos que apresentam o mecanismo de terminação por hidrogênio como o principal meio de controle da massa molar média e em concentrações elevadas dessa variável, uma vez que o hidrogênio reduz proporcionalmente a massa molar média da fração de polímero produzido pelos dois metallocenos. Como resultado, tem-se uma redução da massa molar média total, mas a distribuição não é afetada significativamente.

A reação de terminação por eliminação de hidrogênio β para o monômero pode ser também utilizada no controle da massa molar

média do polímero produzido em cada metaloceno.⁴⁹ É possível também combinar certos metalocenos que apresentam reações de terminação predominantes diferentes, isto é, um apresentando mecanismo de terminação preferencial por hidrogênio e o outro por eliminação de hidrogênio β para o monômero, por exemplo. Esse tipo de catalisador é geralmente formulado com a combinação de metalocenos com os tradicionais catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips.⁵⁰ Nesse caso, devido à produção de um produto final formado pela blenda de polímeros sintetizados por catalisadores de diferentes gêneros, algumas das vantagens e propriedades obtidas da utilização exclusiva de metalocenos são reduzidas ou, no pior dos casos, perdidas.

Dentre os mecanismos de terminação, a reação com alquil alumínio é a menos explorada como meio de controle da massa molar média, provavelmente por ocorrer significativamente em poucos complexos metalocênicos. Entretanto, combinações de metalocenos que tenham esse mecanismo de terminação preferencial mostram-se como uma rota efetiva para o controle da distribuição de massa molar, além de possibilitar a síntese de polímeros com estereoblocos, no caso da polimerização com propeno.⁵¹⁻⁵³ A Tabela 2 apresenta os resultados da influência da adição de TMA na polidispersão (*PD*) do polímero obtido com a combinação de cloreto de bis (pentametilciclo-pendienila)zircônio e cloreto de *rac*-etileno bis(4,5,6,7-tetraidro-1-indenila)zircônio na proporção molar 1:1.

Tabela 2. Influência da terminação por TMA sobre a PD

| Catalisador | Al _{MAO} /Zr | Al _{TMA} /Zr | M _n (kg mol ⁻¹) | PD |
|---|-----------------------|-----------------------|--|-----|
| (Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 0 | 88 | 3,9 |
| (Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 1500 | 25 | 3,1 |
| Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 0 | 224 | 2,4 |
| Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 1500 | 219 | 2,2 |
| Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 2700 | 256 | 2,4 |
| Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 4500 | 108 | 2,1 |
| (Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 300 | 102 | 3,9 |
| + Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ | | | | |
| (Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 900 | 56 | 6,1 |
| + Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ | | | | |
| (Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂ | 3000 | 1500 | 38 | 4,4 |
| +Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ | | | | |

De acordo com a Tabela 2, (Me₅Cp)₂ZrCl₂ apresenta a maior taxa de terminação por TMA. Outros exemplos de metalocenos que realizam essa terminação preferencialmente são *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Naf-Ind)₂ZrCl₂ e *rac*-Me₂Si(2-Me-4-tBu-C₅H₂)₂ZrCl₂ e, em menor grau, EtFlu₂ZrCl₂.^{43,52}

Trabalhos experimentais têm demonstrado que a combinação dos metalocenos encontrada na Tabela 3 apresenta bons resultados

no alargamento da distribuição de massa molar usando diferentes maneiras para controlar o tamanho da cadeia de polímero produzida pelos metalocenos. De acordo com a Tabela 3, na polimerização de eteno são usados preferencialmente catalisadores *dual-site* formados pela combinação de um metaloceno com ponte e outro sem ponte entre os anéis. Esse tipo de combinação também é encontrado em patentes que usam catalisadores *dual-site* metalocênicos.^{54,55} O uso de metalocenos com metais de transição diferentes, e sem ponte entre os anéis, também é relatado na Tabela 3, assim como em patentes.^{15,18} Para a polimerização de propeno, os estudos resumidos na Tabela 3 mostram a utilização de *ansa*-metalocenos com diferentes substituições nos anéis. Entre as patentes pesquisadas, não foi encontrada alguma especificamente para a polimerização de propeno.

Distribuições mais largas foram obtidas com a combinação de pares de metalocenos em polimerização homogênea.⁵⁶ A Tabela 4 mostra os resultados obtidos nesse trabalho. O resultado mais expressivo foi encontrado com a combinação de EtInd₂ZrCl₂ e Cp₂TiCl₂, inclusive produzindo uma distribuição bimodal para a massa molar. Individualmente, EtInd₂ZrCl₂ produz polímero com maior atividade e menor massa molar média (1230 kg_{pol} mol_{Zr}⁻¹ e 104,4 kg mol⁻¹, respectivamente) que o Cp₂TiCl₂ (220 kg_{pol} mol_{Zr}⁻¹ e 871 kg mol⁻¹, respectivamente). Pode-se observar que as atividades e a massa molar média dos polímeros produzidos em cada metaloceno apresentam quase uma ordem de grandeza de diferença, confirmando as predições da Figura 6 para a obtenção de polímeros com PD elevadas. Além disso, a concentração molar de cada metaloceno na mistura faz com que a massa de polímero produzida seja equivalente, o que é posto como um requisito para a obtenção de polímeros com distribuições mais largas.⁵⁷

Em ausência de interação entre as espécies ativas na mistura catalítica, isto é, cada metaloceno polimerizando conforme a sua cinética de reação individual, a distribuição de massa molar do polímero obtido com catalisadores *dual-site* é formada pela soma ponderada das distribuições dos polímeros sintetizados em cada metaloceno. Esse comportamento foi observado experimentalmente,⁵⁶ conforme exemplificado na Figura 7. Como se pode observar, a distribuição de massa molar do polímero obtida com os metalocenos combinados é bem ajustada às curvas individuais ponderadas pela massa de polímero sintetizada em cada metaloceno.

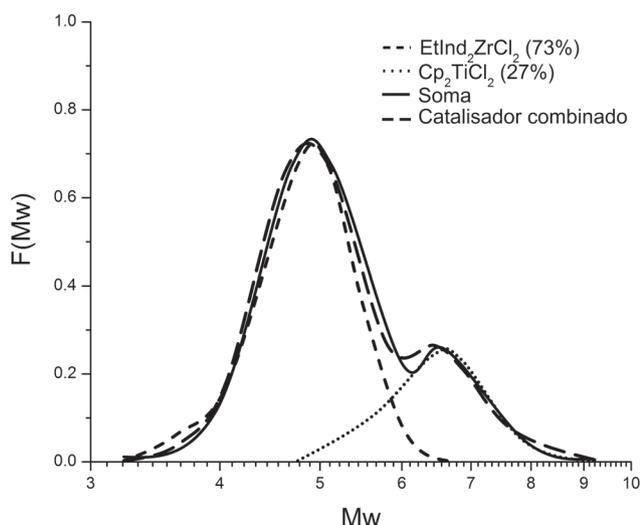
Diferentemente, a combinação de Cp₂ZrCl₂ com Me₂SiInd₂ZrCl₂ não resultou em um polímero com polidispersão significativamente diferente de 2, até mesmo quando os catalisadores foram suportados sobre SiO₂. Esse resultado tem sido atribuído à possível interação entre os metalocenos combinados produzindo complexos bimetálicos inativos, inclusive durante a preparação do catalisador heterogêneo.⁵⁸ Além disso, a combinação do Cp₂ZrCl₂ com (*n*BuCp)₂ZrCl₂ não apresentou polímeros com mais alta polidispersão, ou mesmo uma distribuição bimodal, conforme era esperado pelos pesquisadores.⁵⁹ Esses resultados podem ser atribuí-

Tabela 3. Exemplos de trabalhos experimentais com catalisadores *dual-site* metalocênicos

| Metaloceno A | Metaloceno B | Monômero (co-monômero) | Catalisador | Agente de controle | Ref. |
|--|--|------------------------|-------------|----------------------------------|------|
| (Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂ | Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ | eteno | homogêneo | H ₂ TMA temperatura | 51 |
| Me ₂ Si(2-Me-4-tBu-Cp) ₂ ZrCl ₂ | Ph ₂ C(Cp-Flu)ZrCl ₂ | propeno | homogêneo | TMA | 52 |
| Cp ₂ HfCl ₂ | EtInd ₂ ZrCl ₂ | eteno | suportado | H ₂ eteno temperatura | 49 |
| Me ₂ Si(RInd) ₂ ZrCl ₂ | Me ₂ Si(R'Ind) ₂ ZrCl ₂ | propeno(eteno) | homogêneo | H ₂ eteno | 53 |
| Cp ₂ ZrCl ₂ | Cp ₂ TiCl ₂ | eteno | homogêneo | não foi estudado | 56 |
| Cp ₂ TiCl ₂ | EtInd ₂ ZrCl ₂ | eteno | homogêneo | não foi estudado | 56 |

Tabela 4. Polidispersões obtidas com catalisadores *dual-site* em polimerização homogênea de eteno

| Catalisador | Conc. (μM) | M_w (kg mol^{-1}) | PD |
|--|-------------------------|--------------------------------|------|
| $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ | 0,14 + 1,00 | 347 | 6,37 |
| $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ | 0,15 + 0,52 | 520 | 4,59 |
| $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ | 1,00 + 0,12 | 239 | 3,24 |
| $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2 + \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ | 1,00 + 0,10 | 415 | 2,80 |

**Figura 7.** Distribuição de massa molar para polietileno sintetizado usando $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2 + \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ (ver Tabela 4). As distribuições individuais foram ponderadas pela fração mássica de polímero produzida em cada metaloceno. Adaptada da ref. 56

dos à seleção inadequada dos metalocenos, que sintetizam polímeros com tamanho de cadeia muito semelhantes.

De acordo com o exposto, é explícita a necessidade de uma boa seleção do par de metalocenos a combinar de forma a produzir um polímero com uma desejada distribuição de massa molar. A combinação de diferentes metalocenos pode ser entendida como a combinação de diferentes mecanismos cinéticos, uma vez que a estrutura desses complexos permite controlar os tipos de reações envolvidas na polimerização. Dessa forma, o mecanismo cinético de cada metaloceno deve ser considerado quando se deseja atingir uma propriedade específica através da combinação de diferentes complexos metalocênicos. Caso os metalocenos apresentem mecanismos de terminação de cadeia diferentes, permitindo utilizar uma variável de controle de massa molar média para um dos complexos metalocênicos sem afetar a massa molar média do polímero produzido no outro complexo, seria possível controlar o tamanho das cadeias polimerizadas em cada metaloceno quase independentemente. De forma geral, é essa falta de independência que impõe as limitações ao desempenho do sistema catalítico *dual-site* formulado.

O papel da heterogeneização do sistema catalítico

Catalisadores *dual-site* têm sido suportados sobre sílica com sucesso segundo as técnicas convencionais.⁶⁰ Por exemplo, a combinação de um metaloceno (CpTiCl_3) com um catalisador Ziegler-Natta de 4ª geração permitiu a obtenção de copolímeros de etileno-1-buteno com frações de cristalinidade distintas.⁶¹ Contudo, o alargamento da distribuição de massa molar não é uma tarefa fácil. A combinação de metalocenos, dotados de centros metálicos distintos

($(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2NbCl_2) sobre sílica não foi suficiente para gerar um aumento na polidispersão de polietileno.⁶² A dificuldade nesse caso pode residir na necessidade de que centros catalíticos distintos venham a operar com atividade catalítica comparável sob as mesmas condições de polimerização. Tentativas utilizando o mesmo centro metálico, mas com esfera de coordenação ligeiramente distinta também não garantiram um alargamento significativo de massa molar média de polietilenos. Na imobilização sobre sílica de Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, dotados de atividades catalíticas comparáveis sob mesmas condições de copolimerização, a presença de uma butila no anel ciclopentadienila em um dos centros metálicos, ou a proporção variada entre os dois catalisadores, não foi suficiente para acarretar bimodalidade nos polímeros produzidos,⁵⁹ embora cálculos de modelagem molecular apontassem a existência de espécies ativas distintas,⁶³ e medidas de espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS)⁶⁴ sugerissem uma natureza mais diversa nas espécies de superfície para razões 1:3 entre os dois catalisadores. Tentativas de conferir uma maior heterogeneidade na natureza das espécies catalíticas foram realizadas através da imobilização desses dois metalocenos sobre sílicas dotadas de diferentes texturas, sintetizadas por método sol-gel hidrolítico, permitindo alargar a distribuição de massa molar, sem, contudo ocasionar distribuição bimodal.⁶⁵ Resultados semelhantes encontram-se descritos na literatura envolvendo a combinação de um metaloceno ($(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$) e um não-metaloceno (derivado de tripirazolilborato de titânio) sobre sílica funcionalizada com MAO.⁶⁶

A influência do suporte sobre o desempenho dos complexos metalocênicos vai além do controle morfológico da partícula de polímero. A interação da superfície do suporte com a do complexo metalocênico influencia o mecanismo cinético do complexo devido a fatores eletrônicos e de impedimento estereoquímicos. Esse fato insere uma variável a mais a ser considerada, tornando ainda mais difícil o estudo do desempenho de formulações de catalisadores *dual-site*.

Além da sílica, catalisadores *dual-site* têm sido suportados sobre polímeros funcionalizados, em geral poliestireno, permitindo a obtenção de largas distribuições de massa molar, inclusive bimodais.⁶⁷ O sucesso dessa técnica pode estar relacionado ao fato do suporte ter a mesma natureza do polímero, inferindo poucos efeitos aos centros ativos. Ainda, o número de grupos funcionais disponíveis para a fixação do metaloceno, que deve ser suficiente para evitar a extração dos metalocenos não ligados durante a polimerização.⁶⁸ A alumina sulfatada (suporte ácido) é também relatada como suporte para catalisadores *dual-site* em processos industriais.^{54,55,69} A vantagem do suporte com grupos sulfato na superfície está parcialmente relacionada à maior disponibilidade de sítios ativos para a polimerização.^{60,70} O emprego da alumina modificada com MAO ou alquil alumínio produz um catalisador mais ativo em comparação à sílica, porém apresenta problemas com a morfologia da partícula.⁷¹ A Tabela 5 mostra um resumo do tipo de suporte usado para heterogeneizar algumas combinações de

Tabela 5. Suportes usados na imobilização de diferentes combinações de catalisadores *dual-site*. Dados obtidos de patentes

| Catalisador A | Catalisador B | Suporte | Ref. |
|---------------|--------------------------|--------------------|----------|
| metaloceno | não-metaloceno (Cr) | sílica | 48 |
| metaloceno | não-metaloceno (Ti ou V) | sílica | 72 |
| metaloceno | não-metaloceno | sílica | 73 |
| metaloceno | não-metaloceno (Ti) | polímero funcional | 67 |
| metaloceno | metaloceno | suporte ácido | 69,54,55 |
| metaloceno | metaloceno | sílica | 12 |

catalisadores. Esses dados foram obtidos de patentes.

Como pode-se observar na Tabela 5, sílica é preferencialmente utilizada quando se combinam metalocenos com não-metalocenos na formulação do catalisador *dual-site*. Já para a combinação de metalocenos são usados preferencialmente suportes ácidos conforme patentes mais atuais.^{54,55,69} Sílica foi usada para a combinação de dois metalocenos, porém o processo apresentava a polimerização em mais de um reator.¹²

APLICAÇÃO INDUSTRIAL

O uso de catalisadores *dual-site* tem interesse industrial significativo, que pode ser percebido pelo número de patentes que têm sido depositadas, principalmente a partir de 2003, usando essa tecnologia como alternativa às blendas de polímeros e aos processos em múltiplos estágios. Além da vantagem econômica, uma melhor qualidade da resina é obtida devido à íntima mistura das diferentes frações de polímero, possibilitando a produção de resinas sem a presença de géis de massa molar média elevada.¹⁹ Entretanto, a utilização de catalisadores formados pela combinação de dois tipos de metalocenos não permite um bom controle da produção de polímero em cada um, o que dificulta a produção de resina com outra especificação no reator com a mesma formulação de catalisador (tanto tipo, como fração de cada um na combinação). Como desvantagem, surge o alto custo na pesquisa de formulação e preparo de catalisadores específicos para produzir uma determinada especificação de resina. Nesse sentido, a combinação de tipos diferentes de catalisadores, tal como metalocenos com Phillips (cromo) ou o tradicional Ziegler-Natta, além de outros complexos de metal de transição como bisfenolatos de titânio, têm surgido como alternativa para a produção de diferentes especificações.^{48,67,72,73} Isso é atribuído ao controle da massa molar média produzida em cada sítio por diferentes reações de terminação, uma vez que o hidrogênio pode afetar igualmente ambos catalisadores metalocênicos quando combinados. Porém, ao combinar catalisadores à base de cromo, que são pouco sensíveis ao hidrogênio, não é possível controlar a massa molar média em tais catalisadores. Exemplos de combinação de dois metalocenos para a formulação de catalisadores *dual-site* são encontrados nas patentes: Jensen *et al.*,⁶⁹ Martin *et al.*⁵⁴ e Jayaratne *et al.*⁵⁵ Nessas patentes, o suporte parece ter uma importância significativa sobre o processo, uma vez que esses utilizam suportes ácidos, diferentemente das patentes anteriores, que utilizavam quase que exclusivamente sílica.

Para o controle da fração de sítios, o que permite controlar as frações de polímero de alta e de baixa massa molar média, tem sido proposta a utilização de monóxido de carbono ou água para uma combinação adequada de determinados metalocenos à base de zircônio e titânio, que produzem polímeros de baixa e de alta massa molar média, respectivamente.¹⁸ Uma outra alternativa é a adição extra de determinado metaloceno (para produzir polímero de alta ou de baixa massa molar) no processo operando previamente com um catalisador *dual-site*.¹⁹ Esse processo chamado *make-up*, pode apresentar como desvantagem a formação de géis, uma vez que o catalisador extra é adicionado separadamente, o que não garante a mistura íntima das frações de polímero. A utilização de dois metalocenos diferentes suportados separadamente tem sido também proposta, o que permite um controle da massa de polímero produzida pelos diferentes complexos catalíticos diretamente nos seus fluxos de alimentação ao reator.¹⁶ Como deficiência dessa técnica, pode-se citar a possível formação de gel em altas massas molares e, também, a necessidade de homogeneização do produto pós-reator. Entretanto, essa tecnologia pode flexibilizar a produção de várias especificações de resinas, principalmente aliando-se a diferentes tipos de controle de massa molar média para uma adequada combinação de metalocenos.

NOVAS TECNOLOGIAS

A utilização de processos de um reator onde o polímero transita entre zonas de reação que apresentam condições de operação distintas tem sido publicada como um processo para produzir poliolefinas com uma larga distribuição de massa molar e adequada homogeneidade entre as frações de polímero.⁷⁴ Devido à sua versatilidade, esse processo permite tanto o uso de catalisadores metalocênicos *single-site* quanto *dual-site* para a produção de polímeros com distribuição mais larga de massa molar. A Figura 8 mostra um esquema de reator com suas zonas de polimerização.

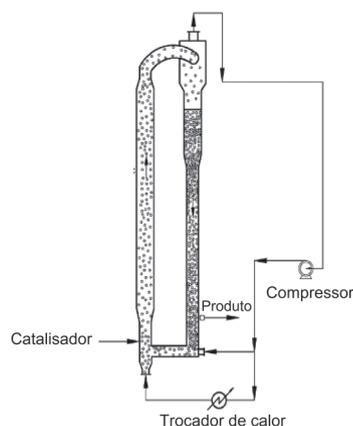


Figura 8. Exemplo de reator fase-gás com diferentes zonas de polimerização. Adaptada da ref. 74

Catalisadores metalocênicos dinucleares (Figura 9) mostram-se como uma nova rota para a produção de polímeros com distribuição mais larga de massa molar.⁷⁵⁻⁷⁷ Esses catalisadores buscam combinar dois centros catalíticos de diferentes reatividades em uma molécula, possibilitando sintetizar polímeros com distribuição larga de massa molar. Interessantemente, esses sistemas catalíticos têm mostrado uma maior atividade quando imobilizados sobre um suporte em comparação ao caso homogêneo. Os autores atribuem esses resultados aos efeitos estéricos da molécula, pelo menos para um dos metais, que a mantém afastada da superfície do suporte e, também, mantém uma maior distância do contra-íon formado pelo MAO, facilitando a coordenação do monômero. Entretanto, esses metalocenos não permitem que a quantidade de um dos metais na formulação possa ser corrigida por apresentar uma diferença significativa na atividade, o que pode limitar o desempenho desses catalisadores no processo industrial.

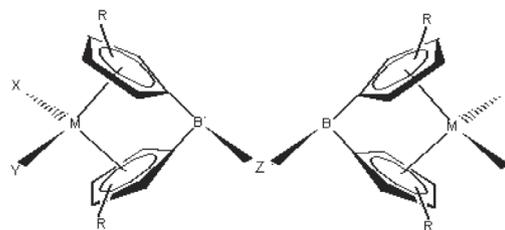


Figura 9. Exemplo de catalisador metalocênico dinuclear

CONCLUSÕES

Catalisadores metalocênicos *dual-site* têm sido empregados para a produção de polímeros com distribuição mais larga de massa mo-

lar, inclusive bimodal, apresentando bons resultados em termos econômicos e de qualidade do produto em comparação aos processos mais difundidos, como a blenda de polímeros e os processos multiestágios. Entretanto, esses catalisadores são difíceis de formular de tal maneira que atendam às necessidades de produção de polímeros com diferentes especificações. A principal limitação é relacionada à necessidade de combinação de metalocenos com atividade semelhante e com reações de terminação de cadeia preferenciais distintas. Isto ainda é agravado pela influência do suporte através de efeitos estéricos e eletrônicos. Ainda assim, esse tipo de sistema catalítico mostra-se promissor e de interesse industrial corrente e relevante, visto o número de patentes depositadas nos últimos anos com o intuito de superar as deficiências remanescentes e melhorar o desempenho dos catalisadores *dual-site*.

REFERÊNCIAS

- Soga, K.; Shiono, T.; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
- Wilke, G. Em *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*; Fink, G., ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1995.
- Mülhaupt, R. Em ref. 2.
- Kaminsky, W.; *Catal. Today* **2000**, *62*, 23.
- Kaminsky, W.; *Chemosphere* **2001**, *43*, 33.
- Kaminsky, W.; Piel, C.; *Appl. Catal., A* **2004**, *213*, 15.
- Alt, H. G.; Köppl, A.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
- Khare, A.; Qin, C.; Ling, M. T. K.; Woo, L. Em *Metallocene-catalyzed Polymers – Materials, Properties, Processing and Markets*; Benedikt, G. M.; Goodall, B. L., eds.; William Andrew Inc.: Brookfield, 1998.
- Hlatky, G. G.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- Chien, J. C. W. Em ref. 2.
- Razavi, A.; Debras, G.; *US pat. 6,380,311* **2002**.
- Miserque, O.; Michel, J.; Dupire, M.; Sibendt, F.; Costa, J.-L.; Bettonville, S.; Rouyer, V.; Damme, E.; *US pat. 7,127,853* **2006**.
- Cozewith, C.; Ju, S.; Verstrate, G. W.; *US pat. 4,786,697* **1988**.
- Hungenberg, K. D.; Kerth, J.; Langhauser, F.; Marczinke, B.; Schlund, R. Em ref. 2.
- Razavi, A.; *US pat. appl. 20,060,068,985* **2006**.
- Tilston, M. W.; Maheshwari, V.; Davis, M. B.; *US pat. 6,462,149* **2002**.
- Jacobsen, B. G.; Jeremic, D.; Mastroianni, S.; McKay, D. I.; *WO 2006/054048* **2006**.
- Mink, R. I.; Nowlin, T. E.; Shirodkar, P. P.; Schregenberger, S. D.; Tsien, G. O.; *US pat. 5,525,678* **1996**.
- Nowlin, T. E.; Schregenberger, S. D.; Shirodkar, P. P.; Tsien, G. O.; *US pat. 6,410,474* **2002**.
- Cruz, V.; Ramos, J.; Muñoz-Escalona, A.; Lafuente, P.; Peña, B.; Martínez-Salazar, J.; *Polymer* **2004**, *45*, 2061.
- Möhring, P. C.; Coville, N. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18.
- Razavi, A.; Thewalt, U.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 155.
- Wang, L.; Wang, Y.; Yuan, Y.; Pan, J.; Ye, C.; Feng, L.; Qian, Y.; Huang, J.; *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 215.
- Grimmer, N. E.; Coville, N. J.; Koning, C. B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *188*, 105.
- Grimmer, N. E.; Coville, N. J.; Koning, C. B.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 195.
- Wang, B.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242.
- Huang, J.; Rempel, G. L.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459.
- Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- Rappé, A. K.; Skiff, W. M.; Casewit, C. J.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1435.
- Bliemeister, J.; Hagedorf, W.; Harder, A.; Heitmann, B.; Schimmel, I.; Schmedt, E.; Schnuckel, W.; Sinn, H.; Tikwe, L.; von Thienen, N.; Urlass, K.; Winter, H.; Zarncke, O. Em ref. 2.
- Imhoff, D. W.; Simeral, L. S.; Sangokoya, S. A.; Peel, J. H.; *Organometallics* **1998**, *17*, 1941.
- Zurek, E.; Ziegler, T.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3279.
- Zurek, E.; Ziegler, T.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 107.
- Pédeutour, J.-N.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *176*, 87.
- Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451.
- Resconi, L.; Bossi, S.; Abis, L.; *Macromolecules* **2000**, *23*, 4489.
- Khrushch, N. E.; D'yachkovskii, F. S.; Mar'in, V. P.; Bravaya, N. M.; *Kinet. Catal.* **1997**, *38*, 350.
- Pédeutour, J.-N.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 81.
- Wang, Q.; Weng, J.; Fan, Z.; Feng, L.; *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1265.
- Wang, W.; Fan, Z.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Feng, L.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1551.
- Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscano, G.; Abis, L.; Fiorani, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025.
- Resconi, L.; Camurati, I.; Sudmeijer, O.; *Top. Catal.* **1999**, *7*, 145.
- Fan, G.; Dong, J.-Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *236*, 246.
- Beigzadeh, D.; Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1753.
- Kim, J. D.; Soares, J. B. P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1427.
- McKittrick, M.; Jones, C. W.; *J. Catal.* **2004**, *227*, 186.
- Blom, R.; Dahl, I. M.; Heyn, R. H.; Swang, O.; *International Symposium on the Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*, Tokyo, Japan, 2001.
- Blom, R.; Jens, K. J.; Follestad, A.; Ryan, O. B.; *US pat. 6,906,153* **2005**.
- Kim, J. D.; Soares, J. B. P.; Rempel, G. L.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 331.
- Debras, G.; Razavi, A.; Michel, J.; *US pat. 6,217,472* **2001**.
- Liu, J.; Rytter, E.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 952.
- Lieber, S.; Brintzinger, H.-H.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 9192.
- Specia, A. N.; McAlpin, J. J. Em *Metallocene-catalyzed Polymers – Materials, Properties, Processing and Markets*; Benedikt, G. M.; Goodall, B. L., eds.; William Andrew Inc.: Brookfield, 1998.
- Martin, J. L.; Thorn, M. G.; McDaniel, M. P.; Jensen, M. D.; Yang, Q.; DesLauriers, P. J.; Kertok, M. E.; *US pat. appl. 20,070,043,176* **2007**.
- Jayarathme, K. C.; Jensen, M. D.; Yang, Q.; *US pat. appl. 20,070,060,722* **2007**.
- D'Agnilo, L.; Soares, J. B. P.; Penlides, A.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 831.
- Floyd, S.; Choi, K. Y.; Taylor, T. W.; Ray, W. H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 2935.
- Marques, M. F. V.; Pombo, C. C.; Silva, R. A.; Conte, A.; *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 561.
- Silveira, F.; Loureiro, S. R.; Galland, G. B.; Stedile, F. C.; Dos Santos, J. H. Z.; Teranishi, T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 389.
- Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
- Forte, M. M. C.; Da Cunha, F. O. V.; Dos Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 91; Forte, M. M. C.; Da Cunha, F. O. V.; Dos Santos, J. H. Z.; Zacca, J. J.; *Polymer* **2003**, *44*, 1377.
- Dos Santos, J. H. Z.; Gerbase, A. E.; Rodenbusch, K. C.; Pires, G. P.; Martinelli, M.; Bichinho, K. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 167.
- Rodrigues, S.; Silveira, F.; Dos Santos, J. H. Z.; Ferreira, M. L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *216*, 19.
- Loureiro, S. R.; Silveira, F.; Pires, G. P.; Alves, M. C.; Stedile, F. C.; Dos Santos, J. H. Z.; Bichinho, K. M.; Teranishi, T.; *X-Ray Spectrom.* **2005**, *34*, 101.
- Silveira, F.; Pires, G. P.; Petry, C. F.; Pozebon, D.; Stedile, F. C.; Dos Santos, J. H. Z.; Rigacci, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265*, 167.
- Pires, G. P.; Gil, M. P.; Rohrmann, J. A.; Stedile, F. C.; Casagrande, O. L.; Dos Santos, J. H. Z.; Sano, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2002.
- Jens, K.; Follestad, A.; Fredriksen, S. B.; Blom, R.; Dahl, I. M.; *US pat. appl. 20,040,014,912* **2004**.
- Meverden, C. C.; Ford, E. A.; *US pat. 5,661,095* **1997**.
- Jensen, M. D.; Martin, J. L.; McDaniel, M. P.; Yang, K.; Thorn, M. G.; Benhan, E. A.; Cymbaluk, T. H.; Sukhadia, A. M.; Krishnaswamy, R. K.; Kertok, M. E.; *US pat. 7,119,153* **2006**.
- Nicholas, C. P.; Ahn, H. Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4325.
- Harrison, D.; Coulter, I. M.; Wang, S.; Nistala, S.; Kuntz, B. A.; Pigeon, M.; Tian, J.; Collins, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 65.
- Nowlin, T. E.; Shirodkar, P. P.; Mink, R. I.; Diamond, G. M.; Paul, J. H.; Kale, L. T.; Dackson, K.; *US pat. 7,101,939* **2006**.
- Nowlin, T. E.; Schregenberger, S. D.; Shirodkar, P. P.; Tsien, G. O.; *US pat. 6,569,963* **2003**.
- Covezzi, M.; Meier, G.; Mei, G.; *US pat. appl. 20,060,058,474* **2006**.
- Alt, H. G.; Ernst, R.; Böhmer, I. K.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 259.
- Alt, H. G.; Ernst, R.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 1.
- Alt, H. G.; Ernst, R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 11.