



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

**(11) BR 112017007513-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 13/10/2015

**(45) Data de Concessão:** 08/03/2022

---

**(54) Título:** PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO CATALISADORA E COMPOSIÇÃO CATALISADORA

**(51) Int.Cl.:** B01J 37/04; C08F 10/00; C08F 4/6592; C08F 110/02.

**(30) Prioridade Unionista:** 17/10/2014 US 14/517,158.

**(73) Titular(es):** CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.

**(72) Inventor(es):** KENSHA M. CLARK; QING YANG; GARY L. GLASS.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2015055327 de 13/10/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2016/061100 de 21/04/2016

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 11/04/2017

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO CATALISADORA E COMPOSIÇÃO CATALISADORA. Trata-se de métodos para preparar sistemas catalisadores à base de metaloceno contendo um suporte ativador. Esses métodos podem incluir colocar em contato um composto de metaloceno sólido, um suporte ativador e um composto de organoalumínio, resultando em sistemas catalisadores com atividade catalítica aumentada em comparação aos sistemas catalisadores que utilizam uma solução do composto de metaloceno.

“PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO CATALISADORA E COMPOSIÇÃO CATALISADORA”

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

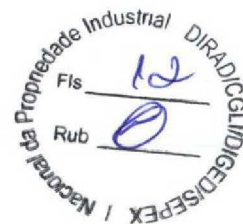
[0001] Há vários métodos usados para preparar sistemas catalisadores de metalloceno que contêm um suporte ativador. Esses sistemas catalisadores podem ser usados para polimerizar olefinas para produzir polímeros à base de olefina, tais como copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina. Para os mesmos componentes iniciais do sistema catalisador, seria benéfico que esses sistemas catalisadores tivessem maior atividade de catalisador como um resultado do método usado para preparar o sistema catalisador. Consequentemente, é a essa finalidade que a presente revelação é direcionada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0002] Este sumário é fornecido para introduzir uma seleção de conceitos de uma forma simplificada que são adicionalmente descritos abaixo na descrição detalhada. Este sumário não se destina a identificar os recursos exigidos ou essenciais da matéria reivindicada. Nem se destina a ser usado para limitar o escopo da matéria reivindicada.

[0003] A presente invenção refere-se, de modo geral, a novas composições catalisadoras, novos métodos para preparar as composições catalisadoras, novos métodos para usar as composições catalisadoras para polimerizar olefinas, às resinas de polímero produzidas com o uso de tais composições catalisadoras e artigos produzidos com o uso dessas resinas de polímero. Particularmente, a presente invenção refere-se a métodos para preparar composições catalisadoras à base de metalloceno e às composições catalisadoras resultantes. As composições catalisadoras da presente invenção podem ser usadas para produzir, por exemplo, homopolímeros e copolímeros à base de etileno.

[0004] Vários processos e métodos relacionados à preparação das composições catalisadoras de metalloceno são revelados no



presente documento. Em um aspecto, um processo para produzir uma composição catalisadora é fornecido no presente documento, e, nesse aspecto, o processo pode compreender colocar, em qualquer ordem, (a) um suporte ativador, (b) um composto de metalloceno sólido e (c) um composto de organoalumínio em contato para produzir a composição catalisadora. Em outro aspecto, um processo para produzir uma composição catalisadora é fornecido, e, nesse aspecto, o processo pode compreender (i) colocar um suporte ativador e um composto de metalloceno sólido em contato por um primeiro período de tempo para formar uma mistura colocada previamente em contato e (ii) colocar a mistura colocada previamente em contato em contato com um composto de organoalumínio por um segundo período de tempo para produzir a composição catalisadora. Sem ater-se à teoria, os depositantes acreditam que as composições catalisadoras à base de metalloceno, preparadas conforme descrito no presente documento com o uso de um composto de metalloceno sólido, podem ter aumentos inesperados na atividade catalítica.

[0005] As composições catalisadoras são também abrangidas pela presente invenção. Em um aspecto, a composição catalisadora pode compreender (a) um suporte ativador, (b) um composto de metalloceno sólido e (c) um composto de organoalumínio. Em outro aspecto, a composição catalisadora pode compreender (i) uma mistura colocada previamente em contato que compreende um suporte ativador e um composto de metalloceno sólido e (ii) um composto de organoalumínio.

[0006] A presente invenção também contempla e abrange processos de polimerização de olefina. Tais processos podem compreender colocar uma composição catalisadora em contato com um monômero de olefina e, opcionalmente, um comonômero de olefina sob condições de polimerização para produzir um polímero de olefina. Geralmente, a composição catalisadora empregada pode compreender qualquer um dos sistemas catalisadores à base de metalloceno revelados no presente documento, por exemplo, qualquer um dos compostos de metalloceno sólidos,

qualquer um dos suportes ativadores e qualquer um dos compostos de organoalumínio revelados no presente documento.

[0007] Os polímeros produzidos a partir da polimerização de olefinas, que resulta em homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., podem ser usados para produzir vários artigos de fabricação.

[0008] Tanto o sumário anteriormente mencionado quanto a descrição detalhada a seguir fornecem exemplos e são apenas explicativos. Consequentemente, o sumário anterior e a descrição detalhada a seguir não devem ser considerados restritivos. Ademais, recursos ou variações podem ser fornecidas adicionalmente àquelas estabelecidas no presente documento. Por exemplo, determinados aspectos e modalidades podem ser direcionados a várias combinações e subcombinações de recursos descritos na descrição detalhada.

#### DEFINIÇÕES

[0009] Para definir mais claramente os termos usados no presente documento, as definições a seguir são fornecidas. A não ser que indicado de outra maneira, as definições a seguir são aplicáveis a esta revelação. Se um termo for usado nesta revelação, mas não for especificamente definido no presente documento, a definição do Compêndio IUPAC de Terminologia Química, 2ª edição (1997), pode ser aplicada, contanto que a definição não entre em conflito com qualquer outra revelação ou definição aplicada no presente documento ou torne indefinida ou não permitida qualquer reivindicação à qual essa definição é aplicada. Na medida em que qualquer definição ou uso fornecido por qualquer documento incorporado ao presente documento a título de referência entra em conflito com a definição ou o uso fornecido no presente documento, a definição ou o uso fornecido no presente documento prevalece.

[0010] Embora as composições e os métodos sejam frequentemente descritos em termos de "compreender" vários componentes ou





etapas, as composições e os métodos também podem "consistir essencialmente em" ou "consistir em" vários componentes ou etapas, a não ser que determinado de outro modo.

[0011] Os termos "um", "uma", "o" e "a" destinam-se a incluir as alternativas no plural, por exemplo, pelo menos um. Por exemplo, a revelação de "um suporte ativador", "um composto de metaloceno sólido", etc. destina-se a abranger um, ou misturas ou combinações de mais do que um, suporte ativador ou composto de metaloceno sólido, etc. a menos que especificado de outro modo.

[0012] Para qualquer composto particular ou grupo revelado no presente documento, qualquer nome ou estrutura (geral ou específica) apresentada destina-se a abranger todos os isômeros conformacionais, regioisômeros, estereoisômeros e misturas dos mesmos que podem surgir de um conjunto particular de substituintes, a não ser que especificado de outro modo. O nome ou estrutura (geral ou específica) também abrange todos os enantiômeros, diastereômeros e outros isômeros ópticos (se houver algum) em formas enantioméricas ou racêmicas, assim como misturas de estereoisômeros, conforme seria reconhecido por uma pessoa versada na técnica, a não ser que especificado de outro modo. Uma referência geral a pentano, por exemplo, inclui n-pentano, 2-metil-butano e 2,2-dimetilpropano; e uma referência geral a um grupo butila inclui um grupo n-butila, um grupo sec-butila, um grupo iso-butila e um grupo t-butila.

[0013] Também, a não ser que especificado de outro modo, qualquer grupo que contém carbono para o qual o número de átomos de carbono não é especificado pode ter 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ou 20 átomos de carbono ou qualquer faixa ou combinação de faixas entre esses valores. Por exemplo, a não ser que especificado de outro modo, qualquer grupo ou composto que contém carbono pode ter de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 18 átomos de carbono, de 1 a 12 átomos de carbono, de 1 a 8 átomos de carbono, de 2 a 20 átomos de carbono, de 2 a 12



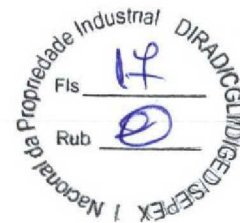
átomos de carbono, de 2 a 8 átomos de carbono, ou de 2 a 6 átomos de carbono e similares. Além disso, outros identificadores ou termos de qualificação podem ser utilizados para indicar a presença ou ausência de um substituinte particular, uma regioquímica particular e/ou estereoquímica, ou a presença ou ausência de uma estrutura ou cadeia principal subjacente ramificada. Qualquer grupo que contém carbono específico é limitado de acordo com as exigências químicas e estruturais para esse grupo específico, conforme entendido por uma pessoa de habilidade comum na técnica.

[0014] Outras faixas numéricas são reveladas no presente documento. Quando os depositantes revelam ou reivindicam uma faixa de qualquer tipo, a intenção dos depositantes é revelar ou reivindicar individualmente cada número possível que tal faixa possa razoavelmente abranger, inclusive os pontos de extremidade da faixa assim como quaisquer subfaixas e combinações de subfaixas abrangidas na mesma, a não ser que especificado de outro modo. Como um exemplo representativo, os depositantes revelam que uma razão ponderal entre um primeiro composto de metaloceno e um segundo composto de metaloceno pode estar em uma faixa de cerca de 1:10 a cerca de 10:1 em determinados aspectos. Por uma revelação em que a razão ponderal pode estar em uma faixa de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, os depositantes pretendem citar que a razão ponderal pode ser qualquer razão ponderal dentro da faixa e, por exemplo, pode ser igual a cerca de 1:10, cerca de 1:9, cerca de 1:8, cerca de 1:7, cerca de 1:6, cerca de 1:5, cerca de 1:4, cerca de 1:3, cerca de 1:2, cerca de 1:1, cerca de 2:1, cerca de 3:1, cerca de 4:1, cerca de 5:1, cerca de 6:1, cerca de 7:1, cerca de 8:1, cerca de 9:1 ou cerca de 10:1. Adicionalmente, a razão ponderal pode estar dentro de qualquer faixa de cerca de 1:10 a cerca de 10:1 (por exemplo, a razão ponderal pode estar em uma faixa de cerca de 1:2 a cerca de 2:1), e isso também inclui qualquer combinação de faixas entre cerca de 1:10 e 10:1. Igualmente, todas as outras faixas reveladas no presente documento devem ser interpretadas de uma maneira similar a esses exemplos.



[0015] Os depositantes reservam o direito da restrição ou exclusão de quaisquer membros individuais de qualquer tal grupo, incluindo quaisquer subfaixas ou combinações de subfaixas dentro do grupo, que pode ser reivindicado de acordo com uma faixa ou de qualquer maneira similar, se, por qualquer razão, os depositantes escolherem reivindicar menos do que a medida total da revelação, por exemplo, para considerar uma referência que os depositantes possam não ter ciência no momento do depósito do pedido. Ademais, os depositantes reservam o direito da restrição ou exclusão de quaisquer substituintes, análogos, compostos, ligantes, estruturas individuais ou grupos dos mesmos ou quaisquer membros de um grupo reivindicado, se, por qualquer razão, os depositantes escolherem reivindicar menos do que a medida total da revelação, por exemplo, para considerar uma referência que os depositantes possam não ter ciência no momento do depósito do pedido.

[0016] O termo "polímero" é usado no presente documento genericamente para incluir homopolímeros de olefina, copolímeros, terpolímeros e assim por diante. Um copolímero pode ser derivado de um monômero de olefina e um comonômero de olefina, enquanto que um terpolímero pode ser derivado de um monômero de olefina e dois comonômeros de olefina. Consequentemente, "polímero" abrange copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de qualquer monômero e comonômero (ou comonômeros) de olefina revelados no presente documento. Similarmente, um polímero de etileno incluiria homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno e similares. Como um exemplo, um copolímero de olefina, tal como um copolímero de etileno, pode ser derivado de etileno e um comonômero, tal como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Se o monômero e o comonômero forem etileno e 1-hexeno, respectivamente, o polímero resultante pode ser categorizado como como um copolímero de etileno/1-hexeno. O termo "polímero" também se destina a incluir todos os polímeros de peso molecular e é inclusivo de polímeros ou oligômeros de peso molecular menor.



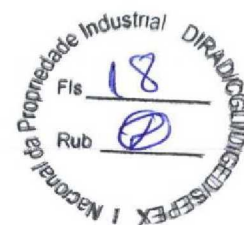
Os depositantes pretendem que o termo "polímero" abranja oligômeros derivados de qualquer monômero de olefina revelado no presente documento (assim como de um monômero de olefina e um comonômero de olefina, um monômero de olefina e dois comonômeros de olefina e assim por diante).

[0017] De maneira similar, o escopo do termo "polimerização" inclui a homopolimerização, copolimerização, terpolimerização, etc., assim como os processos que podem também ser referidos como processos de oligomerização. Portanto, um processo de copolimerização pode envolver colocar um monômero de olefina (por exemplo, etileno) e um comonômero de olefina (por exemplo, 1-hexeno) em contato para produzir um copolímero de olefina.

[0018] Os termos "composição catalisadora", "mistura catalisadora", "sistema catalisador" e similares não dependem do produto ou da composição real que resulta do contato ou da reação dos componentes iniciais da composição catalisadora/mistura catalisadora/sistema catalisador revelado ou reivindicado, da natureza do sítio catalítico ativo ou do destino do composto de organoalumínio, composto de metalloceno ou suporte ativador, após a combinação desses componentes. Portanto, os termos "composição catalisadora", "mistura catalisadora", "sistema catalisador" e similares podem abranger os componentes de partida iniciais da composição, assim como qualquer produto (ou produtos) que possa resultar do contato desses componentes de partida iniciais, e isso é inclusivo de composições catalisadoras ou sistemas catalisadores tanto heterogêneos quanto homogêneos. Os termos "composição catalisadora", "mistura catalisadora", "sistema catalisador" e similares podem ser usados de modo intercambiável por toda esta revelação.

[0019] Os termos "produto de contato", "colocar em contato" e similares são usados no presente documento para descrever métodos e composições em que os componentes são combinados ou colocados em contato em conjunto em qualquer ordem, de qualquer maneira e





por qualquer intervalo de tempo, a não ser que especificado de outro modo. Por exemplo, os componentes podem ser colocados em contato por mesclagem ou mistura. Ademais, a não ser que especificado de outro modo, o contato de qualquer componente pode ocorrer na presença ou ausência de qualquer outro componente dos métodos e composições descritos no presente documento. A combinação de materiais ou componentes adicionais pode ser feita por qualquer método adequado. Esses termos abrangem misturas, mesclas, soluções, pastas fluidas, produtos de reação e similares, assim como combinações dos mesmos.

[0020] Uma "mistura colocada previamente em contato" descreve uma mistura de componentes catalisadores que são combinados ou colocados em contato por um período de tempo antes de serem colocados em contato com outros componentes catalisadores. De acordo com essa descrição, é possível que os componentes da mistura colocada previamente em contato, uma vez colocados em contato, tenham reagido para formar pelo menos um composto químico, formulação, espécie ou estrutura diferente dos compostos ou componentes iniciais distintos usados para preparar a mistura colocada previamente em contato.

[0021] Embora quaisquer métodos e materiais similares ou equivalentes àqueles descritos no presente documento possam ser usados na prática ou na realização de testes da invenção, os métodos e materiais típicos são descritos no presente documento.

[0022] Todas as publicações e patentes mencionadas no presente documento são incorporadas no presente documento a título de referência para o propósito de descrever e revelar, por exemplo, os conceitos e metodologias que são descritos nas publicações que podem ser usados em conexão com a invenção presentemente descrita. As publicações discutidas por todo o texto são fornecidas somente para suas revelações antes da data de depósito do presente pedido. Nenhum aspecto no presente documento deve ser interpretado como uma suposição de que os

inventores não são autorizados a antedatar tal revelação em virtude da invenção anterior.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0023] São revelados no presente documento métodos para preparar composições catalisadoras à base de metaloceno que contêm um composto de metaloceno sólido e um suporte ativador. Os processos de polimerização que utilizam essas composições catalisadoras são também revelados.

#### MÉTODOS PARA PREPARAR COMPOSIÇÕES CATALISADORAS

[0024] Vários processos para preparar uma composição catalisadora que contém um composto de metaloceno (um ou mais), um suporte ativador e um composto de organoalumínio são revelados ou descritos. Tal processo para produzir uma composição catalisadora pode compreender (ou consistir essencialmente em ou consistir em):

[0025] (i) colocar um suporte ativador e um composto de metaloceno sólido em contato por um primeiro período de tempo para formar uma mistura colocada previamente em contato; e

[0026] (ii) colocar a mistura colocada previamente em contato em contato com um composto de organoalumínio por um segundo período de tempo para produzir a composição catalisadora.

[0027] Geralmente, os recursos de qualquer um dos processos revelados no presente documento (por exemplo, o suporte ativador, o composto de organoalumínio, o composto de metaloceno sólido, o primeiro período de tempo, o segundo período de tempo, dentre outros) são independentemente descritos no presente documento, e esses recursos podem ser combinados em qualquer combinação para descrever adicionalmente os processos revelados. Além disso, outras etapas de processo podem ser conduzidas antes, durante e/ou após qualquer uma das etapas listadas nos processos revelados, a não ser que determinado de outro modo.



Adicionalmente, as composições catalisadoras produzidas em conformidade com os processos revelados são abrangidas pelo escopo desta revelação e são incluídas no presente documento.

[0028] A etapa (i) do processo pode ser frequentemente referida como a etapa de contato prévio, e, na etapa de contato prévio, um suporte ativador pode ser combinado com um composto de metaloceno sólido por um primeiro período de tempo para formar uma mistura colocada previamente em contato. A etapa de contato prévio pode ser conduzida a uma variedade de temperaturas e períodos de tempo. Por exemplo, a etapa de contato prévio pode ser conduzida a uma temperatura de contato prévio em uma faixa de cerca de 0 °C a cerca de 100 °C; alternativamente, de cerca de 0 °C a cerca de 75 °C; alternativamente, de cerca de 10 °C a cerca de 75 °C; alternativamente, de cerca de 20 °C a cerca de 60 °C; alternativamente, de cerca de 20 °C a cerca de 50 °C; alternativamente, de cerca de 15 °C a cerca de 45 °C; ou alternativamente, de cerca de 20 °C a cerca de 40 °C. Nesses e em outros aspectos, essas faixas de temperatura destinam-se a abranger circunstâncias em que a etapa de contato prévio é conduzida a uma série de diferentes temperaturas, em vez de a uma única temperatura fixa, dentro das respectivas faixas.

[0029] A duração da etapa de contato prévio (o primeiro período de tempo) não se limita a qualquer período de tempo particular. Portanto, um primeiro período de tempo pode estar, por exemplo, em um período de tempo na faixa de tão pouco quanto 1 a 10 segundos a tão longo quanto 24 a 48 horas ou mais. O primeiro período de tempo apropriado pode depender, por exemplo, da temperatura de contato prévio, das quantidades do suporte ativador e do composto de metaloceno sólido na mistura colocada previamente em contato, da presença de um diluente na etapa de contato prévio e do grau de mistura, dentre outras variáveis. Geralmente, entretanto, o primeiro período de tempo pode ser pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 10 segundos, pelo menos cerca de

30 segundos, pelo menos cerca de 1 minuto, pelo menos cerca de 5 minutos, pelo menos cerca de 10 minutos e assim por diante. As faixas típicas para o primeiro período de tempo podem incluir, porém, sem limitação, de cerca de 1 segundos a cerca de 48 horas, de cerca de 10 segundos a cerca de 48 horas, de cerca de 30 segundos a cerca de 24 horas, de cerca de 30 segundos a cerca de 6 horas, de cerca de 1 minutos a cerca de 12 horas, de cerca de 5 minutos a cerca de 24 horas ou de 10 minutos a cerca de 8 horas e similares.

[0030] Frequentemente, um ou ambos dentre o suporte ativador e o composto de metaloceno sólido podem estar presentes como uma pasta fluida. Em alguns aspectos, o suporte ativador pode estar presente como uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente. Adicional ou alternativamente, o composto de metaloceno sólido pode estar presente como uma pasta fluida do composto de metaloceno sólido em um segundo diluente. Consistentes com os aspectos desta invenção, o primeiro diluente e/ou o segundo diluente podem compreender um hidrocarboneto que não dissolve o composto de metaloceno sólido, e, além disso, o primeiro diluente e o segundo diluente podem ser iguais ou diferentes. Por exemplo, o primeiro diluente e/ou o segundo diluente podem compreender qualquer hidrocarboneto não polar, e o primeiro diluente e o segundo diluente podem ser iguais ou diferentes. Os exemplos ilustrativos e não limitantes de diluentes podem incluir, porém, sem limitação, propano, ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano e similares ou combinações dos mesmos; ou, alternativamente, isobutano, isopentano, neopentano ou combinações dos mesmos.

[0031] Assim, em um aspecto, a etapa de contato prévio pode ser conduzida combinando-se uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente com uma pasta fluida do composto de metaloceno sólido em um diluente igual ou diferente (um segundo diluente) e misturando para garantir contato suficiente do suporte ativador e do composto de metaloceno sólido. Em outro aspecto, a etapa de contato prévio pode ser



conduzida combinando-se o composto de metaloceno sólido (seco) com uma pasta fluida do suporte ativador em um diluente e misturando para garantir contato suficiente do suporte ativador e do composto de metaloceno sólido. Em ainda outro aspecto, a etapa de contato prévio pode ser conduzida combinando-se o suporte ativador (seco) com uma pasta fluida do composto de metaloceno sólido em um diluente e misturando para garantir contato suficiente do suporte ativador e do composto de metaloceno sólido. Em ainda outro aspecto, a etapa de contato prévio pode ser conduzida combinando-se o suporte ativador seco com um composto de metaloceno sólido seco e misturando para garantir contato suficiente do suporte ativador e do composto de metaloceno sólido. Consequentemente, qualquer procedimento adequado conhecido por aqueles versados na técnica para colocar em contato ou combinar o suporte ativador e o composto de metaloceno sólido pode ser empregado.

[0032] Na etapa (ii) do processo, a mistura colocada previamente em contato (frequentemente, uma pasta fluida) pode ser colocada em contato com um composto de organoalumínio por um segundo período de tempo para formar a composição catalisadora. A etapa (ii), igualmente, pode ser conduzida a uma variedade de temperaturas e períodos de tempo. Por exemplo, a etapa (ii) pode ser conduzida a uma temperatura em uma faixa de cerca de 0 °C a cerca de 100 °C; alternativamente, de cerca de 10 °C a cerca de 75 °C; alternativamente, de cerca de 20 °C a cerca de 60 °C; alternativamente, de cerca de 15 °C a cerca de 45 °C; ou alternativamente, de cerca de 20 °C a cerca de 40 °C. Nesses e em outros aspectos, essas faixas de temperatura destinam-se a abranger circunstâncias em que a etapa (ii) é conduzida a uma série de diferentes temperaturas, em vez de a uma única temperatura fixa, dentro das respectivas faixas. Como um exemplo, a mistura colocada previamente em contato e o composto de organoalumínio podem ser colocados em contato a uma temperatura elevada, seguido pelo resfriamento a uma temperatura mais baixa por um armazenamento a prazo mais longo da

composição catalisadora finalizada.

[0033] O segundo período de tempo não se limita a qualquer período de tempo particular. Portanto, o segundo período de tempo pode estar na faixa de tão pouco quanto 1 a 10 segundos a tão longo quanto 24 a 48 horas ou mais. O segundo período de tempo apropriado pode depender, por exemplo, da temperatura, das quantidades da mistura colocada previamente em contato e do composto de organoalumínio, da presença de diluentes na etapa (ii), do grau de mistura e das considerações para armazenamento a longo prazo, dentre outras variáveis. Geralmente, entretanto, o segundo período de tempo pode ser pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 10 segundos, pelo menos cerca de 30 segundos, pelo menos cerca de 1 minuto, pelo menos cerca de 5 minutos, pelo menos cerca de 10 minutos e assim por diante. Supondo que a composição catalisadora não é destinada ao armazenamento a longo prazo, que poderia se estender por dias ou semanas, as faixas típicas para o segundo período de tempo podem incluir, porém, sem limitação, de cerca de 1 segundos a cerca de 48 horas, de cerca de 10 segundos a cerca de 48 horas, de cerca de 30 segundos a cerca de 24 horas, de cerca de 30 segundos a cerca de 6 horas, de cerca de 1 minutos a cerca de 6 horas, de cerca de 5 minutos a cerca de 24 horas ou de cerca de 10 minutos a cerca de 8 horas.

[0034] Frequentemente, a etapa (ii) pode ser conduzida combinando-se a mistura colocada previamente em contato (por exemplo, uma mistura seca, uma pasta fluida) com uma solução do composto de organoalumínio em um diluente igual ou diferente presente na mistura colocada previamente em contato e misturando para garantir contato suficiente do composto de organoalumínio e da mistura colocada previamente em contato (por exemplo, o suporte ativador anteriormente combinado com o composto de metaloceno sólido). Entretanto, conforme descrito no presente documento, qualquer procedimento adequado conhecido por aqueles versados na técnica para colocar em contato ou combinar completamente o composto de



organoalumínio com os outros componentes de sistema catalisador pode ser empregado. Em alguns aspectos, o composto de organoalumínio pode estar presente como uma solução em qualquer solvente hidrocarboneto adequado, os exemplos não limitantes dos quais podem incluir ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, hexano, heptano e similares, assim como combinações dos mesmos.

[0035] Em um aspecto particular consistentes com esta invenção, o processo para produzir uma composição catalisadora pode compreender (ou consistir essencialmente em ou consistir em) (i) colocar um suporte ativador e um composto de metalloceno sólido em contato por um primeiro período de tempo para formar uma mistura colocada previamente em contato; e (ii) colocar a mistura colocada previamente em contato em contato com um composto de organoalumínio por um segundo período de tempo para produzir a composição catalisadora; e em que o composto de metalloceno sólido não é dissolvido em solução durante o processo de preparação de catalisador.

[0036] Em um aspecto relacionado, uma composição catalisadora consistente com esta invenção pode compreender (i) uma mistura colocada previamente em contato que compreende um suporte ativador e um composto de metalloceno sólido; e (ii) um composto de organoalumínio.

[0037] Inesperadamente, essas composições catalisadoras e os métodos para sua preparação podem resultar em melhoras na atividade de catalisador. Por exemplo, a atividade da composição catalisadora pode ser maior (por exemplo, em pelo menos cerca de 1%, em pelo menos cerca de 5%, em pelo menos cerca de 10%, em pelo menos cerca de 25%, em pelo menos cerca de 35%, etc.) do que a de um sistema catalisador obtido com o uso de uma solução do composto de metalloceno (por exemplo, em um solvente hidrocarboneto aromático, tal como tolueno) em vez do composto de metalloceno sólido, quando comparada sob as mesmas

condições de polimerização. As mesmas condições de polimerização referem-se às condições de polimerização de pasta fluida, com o uso de isobutano como um diluente e com uma temperatura de polimerização de 90 °C e uma pressão de reator de 2,9 MPa (420 psig). Além disso, todos os componentes usados para preparar os sistemas catalisadores são mantidos constantes (por exemplo, mesma qualidade/mesmo tipo de composto de metaloceno, mesma qualidade/mesmo tipo de organoalumínio, mesma qualidade/mesmo tipo de suporte ativador, tal como alumina revestida com sílica fluoretada ou alumina sulfatada, etc.), e todas as condições de polimerização são mantidas constantes (por exemplo, mesma temperatura de polimerização, mesma pressão, etc.). Portanto, a única diferença é o uso de um composto de metaloceno sólido em vez de uma solução do composto de metaloceno na preparação do sistema catalisador, isto é, o composto de metaloceno como um componente sólido versus um componente de fase líquida.

[0038] Em outro aspecto, a atividade da composição catalisadora pode ser de cerca de 1% a cerca de 200% maior, de cerca de 1% a cerca de 100% maior, de cerca de 5% a cerca de 150% maior, de cerca de 5% a cerca de 75% maior ou de cerca de 5% a cerca de 50% maior, etc., do que a de um sistema catalisador obtido com o uso de uma solução do composto de metaloceno em vez do composto de metaloceno sólido. Novamente, essa comparação está sob as mesmas condições de polimerização, de modo que a única diferença seja o uso de um composto de metaloceno sólido em vez de uma solução do composto de metaloceno na preparação do sistema catalisador, isto é, o composto de metaloceno como um componente sólido versus um componente de fase líquida.

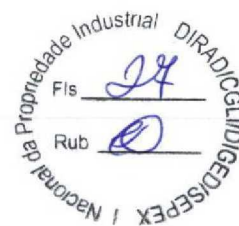
[0039] Em outros aspectos desta invenção, um processo para preparar uma composição catalisadora que contém um composto de metaloceno, um suporte ativador e um composto de organoalumínio pode compreender (ou consistir essencialmente em ou consistir em) colocar em contato, em qualquer ordem:



- [0040] (a) um suporte ativador;
- [0041] (b) um composto de metaloceno sólido; e
- [0042] (c) um composto de organoalumínio;
- [0043] para produzir a composição catalisadora.
- [0044] Geralmente, os recursos desse processo (por

exemplo, o suporte ativador, o composto de organoalumínio, o composto de metaloceno sólido, a ordem de contato, dentre outros) são independentemente descritos no presente documento, e esses recursos podem ser combinados em qualquer combinação para descrever adicionalmente esse processo. Além disso, outras etapas de processo podem ser conduzidas antes, durante e/ou após qualquer uma das etapas listadas nesse processo, a não ser que determinado de outro modo. Adicionalmente, as composições catalisadoras produzidas em conformidade com esse processo são abrangidas pelo escopo desta revelação e são incluídas no presente documento.

[0045] Nesse processo, o suporte ativador, o composto de metaloceno sólido e o composto de organoalumínio podem ser colocados em contato ou combinados em qualquer ordem e sob quaisquer condições adequadas para formar a composição catalisadora. Assim, uma variedade de temperaturas e períodos de tempo pode ser empregada. Por exemplo, os componentes catalisadores podem ser colocados em contato a uma temperatura em uma faixa de cerca de 0 °C a cerca de 100 °C; alternativamente, de cerca de 0 °C a cerca de 75 °C; alternativamente, de cerca de 10 °C a cerca de 75 °C; alternativamente, de cerca de 20 °C a cerca de 60 °C; alternativamente, de cerca de 20 °C a cerca de 50 °C; alternativamente, de cerca de 15 °C a cerca de 45 °C; ou alternativamente, de cerca de 20 °C a cerca de 40 °C. Nesses e em outros aspectos, essas faixas de temperatura destinam-se a abranger circunstâncias em que os componentes são colocados em contato a uma série de diferentes temperaturas, em vez de a uma única temperatura fixa, dentro das respectivas faixas. Como um exemplo, o contato inicial dos componentes do sistema



catalisador pode ser conduzido a uma temperatura elevada, seguido pelo resfriamento a uma temperatura mais baixa por um armazenamento a prazo mais longo da composição catalisadora finalizada.

[0046] A duração do contato dos componentes para formar a composição catalisadora não se limita a qualquer período de tempo particular. Portanto, esse período de tempo pode ser, por exemplo, de tão pouco quanto 1 a 10 segundos a tão longo quanto 24 a 48 horas ou mais. O período de tempo apropriado pode depender, por exemplo, da temperatura de contato, das respectivas quantidades do suporte ativador, metaloceno sólido e composto de organoalumínio a serem colocadas em contato ou combinadas, da presença de diluentes, do grau de mistura e das considerações para armazenamento a longo prazo, dentre outras variáveis. Geralmente, entretanto, o período de tempo para contato pode ser pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 10 segundos, pelo menos cerca de 30 segundos, pelo menos cerca de 1 minuto, pelo menos cerca de 5 minutos, pelo menos cerca de 10 minutos e assim por diante. Supondo que a composição catalisadora não é destinada ao armazenamento a longo prazo, que poderia se estender por dias ou semanas, as faixas típicas para o tempo de contato podem incluir, porém, sem limitação, de cerca de 1 segundos a cerca de 48 horas, de cerca de 10 segundos a cerca de 48 horas, de cerca de 30 segundos a cerca de 24 horas, de cerca de 30 segundos a cerca de 6 horas, de cerca de 1 minutos a cerca de 6 horas, de cerca de 5 minutos a cerca de 24 horas ou de cerca de 10 minutos a cerca de 8 horas.

[0047] Frequentemente, um ou ambos dentre o suporte ativador e o composto de metaloceno sólido podem estar presentes como uma pasta fluida. Em alguns aspectos, o suporte ativador pode estar presente como uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente. Adicional ou alternativamente, o composto de metaloceno sólido pode estar presente como uma pasta fluida do composto de metaloceno sólido em um segundo diluente. Consistentes com os aspectos desta invenção, o primeiro



diluyente e/ou o segundo diluyente podem compreender um hidrocarboneto que não dissolve o composto de metaloceno sólido, e, além disso, o primeiro diluyente e o segundo diluyente podem ser iguais ou diferentes. Por exemplo, o primeiro diluyente e/ou o segundo diluyente podem compreender qualquer hidrocarboneto não polar, e o primeiro diluyente e o segundo diluyente podem ser iguais ou diferentes. Os exemplos ilustrativos e não limitantes de diluentes podem incluir, porém, sem limitação, propano, ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano e similares ou combinações dos mesmos. Frequentemente, o composto de organoalumínio pode estar presente como uma solução em qualquer solvente hidrocarboneto adequado, os exemplos não limitantes dos quais podem incluir ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, hexano, heptano e similares, assim como combinações dos mesmos; ou, alternativamente, isobutano, isopentano, neopentano ou combinações dos mesmos.

[0048] Em um aspecto, a composição catalisadora pode ser preparada colocando-se primeiramente o composto de organoalumínio e o suporte ativador em contato e, então, combinando o composto de metaloceno sólido e misturando para garantir o contato suficiente de todos os componentes. Em outro aspecto, a composição catalisadora pode ser preparada colocando-se primeiramente o composto de organoalumínio e o composto de metaloceno sólido em contato e, então, combinando o suporte ativador e misturando para garantir o contato suficiente de todos os componentes. Em ainda outro aspecto, a composição catalisadora pode ser preparada combinando-se o composto de organoalumínio, o suporte ativador e o composto de metaloceno sólido de modo substancialmente contemporâneo, e misturando-se para garantir o contato suficiente de todos os componentes. Para cada uma dessas ordens de adição, o suporte ativador pode estar presente como uma pasta fluida em um primeiro diluyente, ou, alternativamente, o suporte ativador pode estar presente como um sólido seco. Igualmente, o composto de metaloceno sólido pode estar presente como uma pasta fluida em

um segundo diluente (igual ou diferente do primeiro diluente), ou, alternativamente, o composto de metalloceno sólido pode estar presente como um sólido seco. Nesses e em outros aspectos, o composto de organoalumínio pode estar presente como uma solução em um solvente hidrocarboneto adequado.

[0049] Assim, em um aspecto, a composição catalisadora pode ser preparada combinando-se uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente, uma pasta fluida do composto de metalloceno sólido em um segundo diluente e uma solução do composto de organoalumínio, e misturando-se para garantir o contato suficiente de todos os componentes. Em outro aspecto, a composição catalisadora pode ser preparada combinando-se o composto de metalloceno sólido (seco), uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente e uma solução do composto de organoalumínio, e misturando-se para garantir o contato suficiente de todos os componentes. Em ainda outro aspecto, a composição catalisadora pode ser preparada combinando-se o suporte ativador (seco), uma pasta fluida do composto de metalloceno sólido em um segundo diluente e uma solução do composto de organoalumínio, e misturando-se para garantir o contato suficiente de todos os componentes. Em ainda outro aspecto, a composição catalisadora pode ser preparada combinando-se o suporte ativador seco, o composto de metalloceno sólido seco e uma solução do composto de organoalumínio, e misturando-se para garantir o contato suficiente de todos os componentes. Conforme discutido no presente documento, o suporte ativador, o composto de organoalumínio e o composto de metalloceno sólido podem ser colocados em contato ou combinados em qualquer ordem.

[0050] Em um aspecto particular consistentes com esta invenção, o processo para produzir uma composição catalisadora pode compreender (ou consistir essencialmente em ou consistir em) colocar em contato, em qualquer ordem, (a) um suporte ativador, (b) um composto de metalloceno sólido e (c) um composto de organoalumínio para produzir a



composição catalisadora; e em que o composto de metaloceno sólido não é dissolvido em solução durante o processo de preparação de catalisador.

[0051] Em um aspecto relacionado, uma composição catalisadora consistente com esta invenção pode compreender (a) um suporte ativador, (b) um composto de metaloceno sólido e (c) um composto de organoalumínio.

[0052] Inesperadamente, essas composições catalisadoras e os métodos para sua preparação podem resultar em melhoras na atividade de catalisador. Por exemplo, a atividade da composição catalisadora pode ser maior (por exemplo, em pelo menos cerca de 1%, em pelo menos cerca de 5%, em pelo menos cerca de 10%, em pelo menos cerca de 25%, em pelo menos cerca de 35%, etc.) do que a de um sistema catalisador obtido com o uso de uma solução do composto de metaloceno (por exemplo, em um solvente hidrocarboneto aromático, tal como tolueno) em vez do composto de metaloceno sólido, quando comparada sob as mesmas condições de polimerização. As mesmas condições de polimerização referem-se às condições de polimerização de pasta fluida, com o uso de isobutano como um diluente e com uma temperatura de polimerização de 90 °C e uma pressão de reator de 2,9 MPa (420 psig). Além disso, todos os componentes usados para preparar os sistemas catalisadores são mantidos constantes (por exemplo, mesma qualidade/mesmo tipo de composto de metaloceno, mesma qualidade/mesmo tipo de organoalumínio, mesma qualidade/mesmo tipo de suporte ativador, tal como alumina revestida com sílica fluoretada ou alumina sulfatada, etc.), e todas as condições de polimerização são mantidas constantes (por exemplo, mesma temperatura de polimerização, mesma pressão, etc.). Portanto, a única diferença é o uso de um composto de metaloceno sólido em vez de uma solução do composto de metaloceno na preparação do sistema catalisador, isto é, o composto de metaloceno como um componente sólido versus um componente de fase líquida.

[0053] Em outro aspecto, a atividade da composição

catalisadora pode ser de cerca de 1% a cerca de 200% maior, de cerca de 1% a cerca de 100% maior, de cerca de 5% a cerca de 150% maior, de cerca de 5% a cerca de 75% maior ou de cerca de 5% a cerca de 50% maior, etc., do que a de um sistema catalisador obtido com o uso de uma solução do composto de metaloceno em vez do composto de metaloceno sólido. Novamente, essa comparação está sob as mesmas condições de polimerização, de modo que a única diferença seja o uso de um composto de metaloceno sólido em vez de uma solução do composto de metaloceno na preparação do sistema catalisador, isto é, o composto de metaloceno como um componente sólido versus um componente de fase líquida.

[0054] Consistentes com determinados aspectos desta invenção, a composição catalisadora e o método para preparar a composição catalisadora podem compreender mais do que um composto de metaloceno. Em tal ocorrência, a razão ponderal entre o primeiro composto de metaloceno e o segundo composto de metaloceno pode estar em uma faixa de cerca de 1:100 a cerca de 100:1, de cerca de 1:50 a cerca de 50:1, de cerca de 1:25 a cerca de 25:1, de cerca de 1:10 a cerca de 10:1 ou de cerca de 1:5 a cerca de 5:1. Consequentemente, as faixas adequadas para a razão ponderal entre o primeiro composto de metaloceno e o segundo composto de metaloceno podem incluir, porém, sem limitação, de cerca de 1:15 a cerca de 15:1, de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, de cerca de 1:8 a cerca de 8:1, de cerca de 1:5 a cerca de 5:1, de cerca de 1:4 a cerca de 4:1, de cerca de 1:3 a cerca de 3:1, de cerca de 1:2 a cerca de 2:1, de cerca de 1:1,8 a cerca de 1,8:1, de cerca de 1:1,5 a cerca de 1,5:1, de cerca de 1:1,3 a cerca de 1,3:1, de cerca de 1:1,25 a cerca de 1,25:1, de cerca de 1:1,2 a cerca de 1,2:1, de cerca de 1:1,15 a cerca de 1,15:1, de cerca de 1:1,1 a cerca de 1,1:1 ou de cerca de 1:1,05 a cerca de 1,05:1 e similares.

[0055] Geralmente, nas composições catalisadoras e métodos para sua preparação revelados no presente documento, a razão ponderal entre o suporte (ou suportes) ativador e o composto (ou compostos)



de organoalumínio pode estar em uma faixa de cerca de 1:10 a cerca de 1.000:1 ou de cerca de 1:5 a cerca de 1.000:1. Se mais do que um composto de organoalumínio e/ou mais do que um suporte ativador forem empregados, essa razão tem como base o peso total de cada respectivo componente. Em um aspecto, a razão ponderal entre o suporte ativador e o composto de organoalumínio pode estar em uma faixa de cerca de 1:1 a cerca de 500:1, de cerca de 1:3 a cerca de 200:1 ou de cerca de 1:1 a cerca de 100:1.

[0056] Igualmente, a razão ponderal entre o composto (ou compostos) de metaloceno e o suporte (ou suportes) ativador pode estar em uma faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:1.000.000 ou de cerca de 1:5 a cerca de 1:250.000. Se mais do que um composto de metaloceno e/ou mais do que um suporte ativador forem empregados, essa razão tem como base o peso total de cada respectivo componente. Em um aspecto, a razão ponderal entre o composto de metaloceno e o suporte ativador pode estar em uma faixa de cerca de 1:10 a cerca de 1:10.000 ou de cerca de 1:20 a cerca de 1:1.000.

[0057] Em alguns aspectos, as composições catalisadoras e os métodos para sua preparação são substancialmente livres de compostos de aluminoxano, compostos de organoboro ou organoborato, compostos iônicos ionizantes e/ou outros materiais similares; alternativamente, substancialmente livres de aluminoxanos; alternativamente, substancialmente livres de compostos de organoboro ou organoborato; ou, alternativamente, substancialmente livres de compostos iônicos ionizantes. Nesses aspectos, a composição catalisadora tem uma atividade de catalisador, conforme discutido no presente documento, na ausência desses materiais adicionais. Por exemplo, uma composição catalisadora da presente invenção pode consistir essencialmente em um composto metaloceno sólido, um suporte ativador e um composto de organoalumínio, em que nenhum outro material está presente na composição catalisadora que pode aumentar/diminuir a atividade da composição catalisadora em mais do que cerca de 10% da atividade de

catalisador da composição catalisadora na ausência dos ditos materiais.

### COMPOSTOS DE METALOCENO

[0058] As composições catalisadoras à base de metalloceno consistentes com esta invenção podem conter um composto de metalloceno ligado em ponte ou um composto de metalloceno não ligado em ponte. O composto de metalloceno pode compreender, por exemplo, um metal de transição (um ou mais do que um) dos Grupos IIIB a VIIIB da Tabela Periódica dos Elementos. Em um aspecto, o composto de metalloceno pode compreender um metal de transição do Grupo III, IV, V ou VI ou uma combinação de dois ou mais metais de transição. O composto de metalloceno pode compreender, cromo, titânio, zircônio, háfnio, vanádio ou uma combinação dos mesmos ou pode compreender titânio, zircônio, háfnio ou uma combinação dos mesmos, em outros aspectos. Consequentemente, o composto de metalloceno pode compreender titânio ou zircônio ou háfnio, ou sozinho ou em combinação.

[0059] Em alguns aspectos desta invenção, o composto de metalloceno pode compreender um composto de metalloceno ligado em ponte, por exemplo, com titânio, zircônio ou háfnio, tal como um composto de metalloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com um grupo fluorenila e sem nenhum grupo arila no grupo de ligação em ponte, ou um composto de metalloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila, e sem nenhum grupo arila no grupo de ligação em ponte. Tais metallocenos ligados em ponte, em alguns casos, podem conter um substituinte de alquenila (por exemplo, uma alquenila terminal) no grupo de ligação em ponte e/ou em um grupo do tipo a ciclopentadienila (por exemplo, um grupo ciclopentadienila, um grupo fluorenila, etc.). Em outro aspecto, o composto de metalloceno pode compreender um composto de metalloceno à base de zircônio e háfnio ligado em ponte com um grupo fluorenila, e um grupo arila no grupo de ligação em ponte; alternativamente, a composto de metalloceno à base de zircônio e háfnio ligado





em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila, e um grupo arila no grupo de ligação em ponte; alternativamente, um composto de metalloceno à base de zircônio ligado em ponte com um grupo fluorenila, e um grupo arila no grupo de ligação em ponte; ou, alternativamente, um composto de metalloceno à base de háfnio ligado em ponte com um grupo fluorenila, e um grupo arila no grupo de ligação em ponte. Nesses e em outros aspectos, o grupo arila no grupo de ligação em ponte pode ser um grupo fenila. Opcionalmente, esses metallocenos ligados em ponte podem conter um substituinte alquenila (por exemplo, um alquenila terminal) no grupo de ligação em ponte e/ou em um grupo do tipo ciclopentadienila.

[0060] Em alguns aspectos, o composto de metalloceno pode compreender um composto de metalloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com dois grupos indenila (por exemplo, um composto de bis-indenil metalloceno). Portanto, o composto de metalloceno pode compreender um composto de metalloceno à base de zircônico ligado em ponte com dois grupos indenila ou, alternativamente, um composto de metalloceno à base de háfnio ligado em ponte com dois grupos indenila. Em alguns aspectos, um grupo arila pode estar presente no grupo de ligação em ponte, enquanto que, em outros aspectos, não há nenhum grupo arila presente no grupo de ligação em ponte. Opcionalmente, esses metallocenos de indenila ligados em ponte podem conter um substituinte alquenila (por exemplo, um alquenila terminal) no grupo de ligação em ponte e/ou no grupo indenila (um ou ambos os grupos indenila). O átomo de ligação em ponte do grupo de ligação em ponte pode ser, por exemplo, um átomo de carbono ou um átomo de silício; alternativamente, a ponte pode conter uma cadeia de dois átomos de carbono, uma cadeia de dois átomos de silício e assim por diante.

[0061] Os exemplos não limitantes dos compostos de metalloceno ligados em ponte (por exemplo, com zircônio ou háfnio) que podem ser empregados em sistemas catalisadores consistentes com os aspectos da presente invenção são descritos nas Patentes nºs U.S. 7.026.494,

7.041.617, 7.226.886, 7.312.283, 7.517.939 e 7.619.047, cujas revelações são incorporadas no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0062] Em alguns aspectos desta invenção, o composto de metaloceno pode compreender um metaloceno não ligado em ponte; alternativamente, um composto de metaloceno à base de zircônio e háfnio não ligado em ponte e/ou um composto de metaloceno dinuclear à base de zircônio e/ou háfnio não ligado em ponte; alternativamente, um composto de metaloceno à base de zircônio e háfnio não ligado em ponte contendo dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila, ou um grupo ciclopentadienila e um indenila; alternativamente, um composto de metaloceno à base de zircônio não ligado em ponte contendo dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila, ou um grupo ciclopentadienila e um indenila. Os exemplos não limitantes dos compostos de metaloceno não ligados em ponte (por exemplo, com zircônio ou háfnio) que podem ser empregados em sistemas catalisadores consistentes com os aspectos da presente invenção são descritos nas Patentes n<sup>os</sup> U.S. 7.199.073, 7.226.886, 7.312.283 e 7.619.047, cujas revelações são incorporadas no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0063] Além disso, o composto de metaloceno pode compreender um metaloceno dinuclear não ligado em ponte, tal como os mesmos descritos nos documentos de patente no U.S. 7.919.639 e no U.S. 8.080.681, cujas revelações são incorporadas no presente documento a título de referência em sua totalidade. O composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno dinuclear à base de zircônio e/ou háfnio não ligado em ponte. Por exemplo, o composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno homodinuclear à base de zircônio não ligado em ponte ou um composto de metaloceno homodinuclear à base de háfnio não ligado em ponte ou um composto de metaloceno heterodinuclear à base de zircônio e/ou háfnio não ligado em ponte (isto é, um composto dinuclear com dois háfnios ou dois zircônios ou um zircônio e um háfnio).



[0064] Os aspectos desta invenção também são direcionados a composições catalisadoras e métodos para preparar composições catalisadoras em que dois ou mais compostos de metaloceno são empregados, por exemplo, uma composição catalisadora de metaloceno duplo. Independentemente, cada respectivo composto de metaloceno pode ser qualquer composto de metaloceno ligado em ponte revelado no presente documento ou qualquer composto de metaloceno não ligado em ponte revelado no presente documento.

#### SUPORTES ATIVADORES

[0065] A presente invenção abrange várias composições catalisadoras que contêm um suporte ativador e vários métodos para preparar composições catalisadoras com o uso de um suporte ativador. Em um aspecto, o suporte ativador pode compreender um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons. Alternativamente, em outro aspecto, o suporte ativador pode compreender um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, em que o óxido sólido contém um íon de metal de ácido de Lewis. Os exemplos não limitantes de suportes ativadores adequados são revelados, por exemplo, nas Patentes n<sup>as</sup> US 7.294.599, 7.601.665, 7.884.163 e 8.309.485, que são incorporados ao presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0066] O óxido sólido pode abranger materiais de óxido tais como alumina, "óxidos misturados" dos mesmos, tais como sílica-alumina, revestimentos de um óxido em outro, e combinações e misturas dos mesmos. Os óxidos misturados, tais como sílica-alumina, podem ser uma ou múltiplas fases químicas com mais de um metal combinado com oxigênio para formar o óxido sólido. Os exemplos de óxidos misturados que podem ser usados para formar um suporte ativador, de modo único ou em combinação, podem incluir, porém, sem limitação, sílica-alumina, sílica-titânia, sílica-zircônia, alumina-titânia, alumina-zircônia, aluminato de zinco, alumina-bória, sílica-bória, aluminofosfato-sílica, titânia-zircônia e similares. O óxido sólido usado no

presente documento também pode abranger materiais de óxido tais como alumina revestida em sílica, conforme descrito na Patente nº US 7.884.163.

[0067] Consequentemente, em um aspecto, o óxido sólido pode compreender sílica, alumina, sílica-alumina, alumina revestida em sílica, fosfato de alumínio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titânia, sílica-titânia, zircônia, sílica-zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, qualquer óxido misturado dos mesmos, ou qualquer combinação dos mesmos. Em outro aspecto, o óxido sólido pode compreender alumina, sílica-alumina, alumina revestida em sílica, fosfato de alumínio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titânia, sílica-titânia, zircônia, sílica-zircônia, magnésia, bória ou óxido de zinco, assim como qualquer óxido misturado dos mesmos, ou qualquer mistura dos mesmos. Em outro aspecto, o óxido sólido pode compreender sílica, alumina, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, qualquer óxido misturado dos mesmos, ou qualquer combinação dos mesmos. Em ainda outro aspecto, o óxido sólido pode compreender sílica-alumina, alumina revestida em sílica, sílica-titânia, sílica-zircônia, alumina-bória ou qualquer combinação dos mesmos. Em ainda outro aspecto, o óxido sólido pode compreender alumina, sílica-alumina, alumina revestida com sílica, ou qualquer mistura dos mesmos; alternativamente, alumina; alternativamente, sílica-alumina; ou de modo alternativo, alumina revestida com sílica.

[0068] Os materiais de óxido sólido de alumina revestida com sílica ou sílica-alumina que podem ser usados podem ter um teor de sílica de cerca de 5 a cerca de 95% em peso. Em um aspecto, o teor de sílica desses óxidos sólidos pode ser de cerca de 10 a cerca de 80%, ou de cerca de 20% a cerca de 70%, de sílica em peso. Em outro aspecto, tais materiais podem ter teores de sílica na faixa de cerca de 15% a cerca de 60%, ou de cerca de 25% a cerca de 50%, de sílica em peso. Os óxidos sólidos contemplados no presente documento podem ter qualquer área de superfície, volume de poro e tamanho de partícula adequados, conforme seria reconhecido por aqueles versados na técnica.



[0069] O componente removedor de elétrons usado para tratar o óxido sólido pode ser qualquer componente que aumenta a acidez de Lewis ou Brønsted do óxido sólido mediante um tratamento (em comparação com o óxido sólido que não é tratado com pelo menos um ânion removedor de elétrons). De acordo com um aspecto, o componente removedor de elétrons pode ser um ânion removedor de elétrons derivado de um sal, um ácido ou outro composto, tal como um composto orgânico volátil, que serve como uma fonte ou um precursor para esse ânion. Os exemplos de ânions removedores de elétrons podem incluir, porém, sem limitação, sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fluorossulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozinconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, tungstato, molibdato, e similares, incluindo misturas e combinações dos mesmos. Além disso, outros compostos iônicos ou não iônicos que servem como fontes para esses ânions removedores de elétrons também podem ser empregados. É contemplado que o ânion removedor de elétrons pode ser, ou pode compreender, fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, ou sulfato, e similares, ou qualquer combinação dos mesmos, em alguns aspectos fornecidos no presente documento. Em outros aspectos, o ânion removedor de elétrons pode compreender sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fluorossulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozinconato, fluorotitanato, e similares, ou combinações dos mesmos. Ainda, em outros aspectos, o ânion removedor de elétrons pode compreender fluoreto e/ou sulfato.

[0070] O suporte ativador, de modo geral, pode conter de cerca de 1 a cerca de 25% em peso do ânion removedor de elétrons, com base no peso do suporte ativador. Em aspectos particulares fornecidos no presente documento, o suporte ativador pode conter de cerca de 1 a cerca de 20% em peso, de cerca de 2 a cerca de 20% em peso, de cerca de 3 a cerca de 20% em peso, de cerca de 2 a cerca de 15% em peso, de cerca de 3 a cerca de 15% em peso, de cerca de 3 a cerca de 12% em peso, ou de cerca de

4 a cerca de 10% em peso, do ânion removedor de elétrons, com base no peso total do suporte ativador.

[0071] Em um aspecto, o suporte ativador pode compreender amina fluoretada, amina clorada, alumina bromada, alumina sulfatada, alumina fosfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina bromada, sílica-alumina sulfatada, sílica-alumina fosfatada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada, sílica-titânia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada, e semelhantes, assim como qualquer mistura ou combinação dos mesmos. Em outro aspecto, o suporte ativador empregado nos processos e nos sistemas catalisadores descritos no presente documento pode ser, ou pode compreender, um óxido sólido fluoretado e/ou um óxido sólido sulfatado e/ou um óxido sólido fosfatado, cujos exemplos não limitantes podem incluir alumina fluoretada, alumina sulfatada, alumina fosfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina sulfatada, sílica-alumina fosfatada, sílica-zircônia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada, e similares, assim como combinações dos mesmos. Em ainda outro aspecto, o suporte ativador pode compreender alumina fluoretada; alternativamente, alumina clorada; alternativamente, alumina sulfatada; alternativamente, alumina fosfatada; alternativamente, sílica-alumina fluoretada; alternativamente, sílica-alumina sulfatada; alternativamente, sílica-alumina fosfatada; alternativamente, sílica-zircônia fluoretada; alternativamente, sílica-zircônia clorada; alternativamente, alumina revestida com sílica sulfonada; alternativamente, alumina revestida com sílica fosfatada; ou, alternativamente, alumina revestida com sílica fluoretada.

[0072] Vários processos podem ser usados para formar suportes ativadores úteis na presente invenção. Os métodos para colocar em contato o óxido sólido com o componente removedor de elétrons, componentes removedores de elétrons adequados e quantidades de adição,



impregnação com metais ou íons de metal (por exemplo, zinco, níquel, vanádio, titânio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, zircônio, e semelhantes, ou combinações dos mesmos), e vários procedimentos e várias condições de calcinação são revelados, por exemplo, nas Patentes n<sup>os</sup> 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274, 6.750.302, 7.294.599, 7.601.665, 7.884.163 e 8.309.485, que são incorporados ao presente documento a título de referência em sua totalidade. Outros processos e procedimentos adequados para preparar suportes ativadores (por exemplo, óxidos sólidos fluoretados, óxidos sólidos sulfatados, óxidos sólidos fosfatados, etc.) conforme bem conhecido por aqueles versados na técnica.

#### COMPOSTOS DE ORGANOALUMÍNIO

[0073] A presente invenção abrange várias composições catalisadoras contendo um composto de organoalumínio e vários métodos para preparar composições catalisadoras com o uso de um composto de organoalumínio. Mais de um composto de organoalumínio pode ser usado. Por exemplo, uma mistura ou uma combinação de dois compostos de organoalumínio adequados pode ser usada nos processos e sistemas catalisadores revelados no presente documento.

[0074] Em alguns aspectos, os compostos de organoalumínio adequados podem ter a fórmula,  $(R^Z)_3Al$ , em que cada  $R^Z$ , independentemente, pode ser um grupo alifático que tem de 1 a 10 átomos de carbono. Por exemplo, cada  $R^Z$  pode ser, independentemente, metila, etila, propila, butila, hexila ou isobutila. Em outros aspectos, os compostos de organoalumínio adequados podem ter a fórmula,  $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$ , em que cada  $X^7$ , independentemente, pode ser uma hidrocarbila; cada  $X^8$ , independentemente, pode ser um alcóxido ou um arilóxido, um haleto ou um hidreto; e  $m$  pode ser de 1 a 3, inclusive. A hidrocarbila é usada no presente documento para especificar um grupo radical hidrocarboneto e inclui, por

exemplo, grupos arila, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila, cicloalcadienila, alquinila, aralquila, aralquenila e aralquinila. Em um aspecto, cada  $X^7$ , independentemente, pode ser qualquer hidrocarbila que tem de 1 a 18 átomos de carbono, ou de 1 a 8 átomos de carbono, ou uma alquila que tem de 1 a 10 átomos de carbono. Por exemplo, cada  $X^7$  pode ser, independentemente, metila, etila, propila, n-butila, sec-butila, isobutila ou hexila e similares, em certos aspectos da presente invenção. De acordo com outro aspecto da presente invenção, cada  $X^8$  pode ser, independentemente, um alcóxido ou um arilóxido, qualquer um dos quais tem de 1 a 18 átomos de carbono, um haleto ou um hidreto. Em ainda outro aspecto da presente invenção, cada  $X^8$  pode ser selecionado, independentemente, dentre flúor e cloro. Na fórmula,  $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$ ,  $m$  pode ser um número de 1 a 3, (inclusive) e, tipicamente,  $m$  pode ser 3. O valor de  $m$  não é restringido a ser um número inteiro; portanto, essa fórmula pode incluir compostos de sesquihaleto ou outros compostos de agrupamento de organoalumínio.

[0075] Os exemplos de compostos de organoalumínio adequados para o uso em conformidade com a presente invenção podem incluir, porém, sem limitação, compostos de triálquilalumínio, compostos de haleto de dialquilalumínio, compostos de alcóxido de dialquilalumínio, compostos de hidreto de dialquilalumínio e combinações dos mesmos. Os exemplos não limitantes específicos de compostos de organoalumínio adequados podem incluir trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), tri-n-propilalumínio (TNPA), tri-n-butilalumínio (TNBA), tri-isobutilalumínio (TIBA), tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio e similares ou combinações dos mesmos. Em um aspecto, um composto de organoalumínio usado nos processos e sistemas catalisadores revelados no presente documento podem compreender (ou consistir essencialmente em ou consistir em) trietilalumínio (TEA), enquanto, em outro aspecto, um composto de organoalumínio usado nos processo e sistemas catalisadores revelados no



presente documento podem compreender (ou consistir essencialmente em ou consistir em) tri-isobutilalumínio (TIBA). Em ainda outro aspecto, uma mistura de TEA e TIBA pode ser usada como o composto de organoalumínio nos processos revelados no presente documento (ou como o componente de organoalumínio nos sistemas catalisadores revelados no presente documento).

### MONÔMEROS DE OLEFINA E POLÍMEROS DE OLEFINA

[0076] Os monômeros de olefina contemplados no presente documento tipicamente incluem compostos de olefina que têm de 2 a 30 átomos de carbono por molécula e que têm pelo menos uma ligação dupla olefínica. Os processos de homopolimerização que usam uma única olefina, tal como etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, e similares, são abrangidos, assim como copolimerização, terpolimerização, etc., reações que usam um monômero de olefina com pelo menos um composto olefínico diferente. Por exemplo, os copolímeros de etileno, terpolímeros, etc., resultantes geralmente podem conter uma quantidade maior de etileno (>50 por cento em mol) e uma quantidade menor de um comonômero (<50 por cento em mol), embora isso não seja uma exigência. Os comonômeros que podem ser copolimerizados com etileno frequentemente podem ter de 3 a 20 átomos de carbono, ou de 3 a 10 átomos de carbono, em sua cadeia molecular.

[0077] Olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminais ( $\alpha$ ), internas, lineares, ramificadas, substituídas, não substituídas, funcionalizadas e não funcionalizadas podem ser empregadas. Por exemplo, os compostos insaturados típicos que podem ser polimerizados para produzir polímeros de olefina podem incluir, porém, sem limitação, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, os quatro octenos normais (por exemplo, 1-octeno), os quatro nonenos normais, os cinco decenos normais, e similares, ou misturas de dois ou mais desses compostos. As olefinas cíclicas e bicíclicas

que incluem, porém, sem limitação, ciclopenteno, ciclo-hexeno, norbornileno, norbornadieno e similares, também podem ser polimerizados, conforme descrito no presente documento. Estireno também pode ser empregado como um monômero ou como um comonômero. Em um aspecto, o monômero de olefina pode compreender uma olefina  $C_2-C_{20}$ ; alternativamente, uma  $\alpha$ -olefina  $C_2-C_{20}$ ; alternativamente, uma olefina  $C_2-C_{12}$ ; alternativamente, uma  $\alpha$ -olefina  $C_2-C_{10}$ ; alternativamente, etileno, propileno, 1-buteno 1-hexeno ou 1-octeno; alternativamente, etileno ou propileno; alternativamente, etileno; ou, alternativamente, propileno.

[0078] Quando um copolímero (ou, alternativamente, um terpolímero) é desejado, o monômero de olefina pode ser, por exemplo, etileno ou propileno, que é copolimerizado com pelo menos um comonômero (por exemplo, uma  $\alpha$ -olefina  $C_2-C_{20}$ , uma  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_{20}$ , etc.). De acordo com um aspecto, o monômero de olefina no processo de polimerização pode ser etileno. Nesse aspecto, os exemplos de comonômeros de olefina adequados podem incluir, porém, sem limitação, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, e similares, ou combinações dos mesmos. De acordo com outro aspecto, o comonômero pode compreender uma  $\alpha$ -olefina (por exemplo, uma  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_{10}$ ), enquanto, em ainda outro aspecto, o comonômero pode compreender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno ou qualquer combinação dos mesmos. Por exemplo, o comonômero pode compreender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos.

[0079] Geralmente, a quantidade de um comonômero introduzido em um reator de polimerização a fim de produzir o copolímero pode ser de cerca de 0,01 a cerca de 50 por cento em peso do comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. De acordo com outro aspecto, a quantidade de um comonômero introduzido em um reator



de polimerização pode ser de cerca de 0,01 a cerca de 40 por cento em peso de um comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. Em ainda outro aspecto, a quantidade de um comonômero introduzido em um reator de polimerização pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 35 por cento em peso de um comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. Ainda, em outro aspecto, a quantidade de um comonômero introduzido em um reator de polimerização pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso um comonômero com base no peso total do monômero e comonômero.

[0080] Embora não se destine a ser limitado por essa teoria, nos casos em que olefinas ramificadas, substituídas ou funcionalizadas são usadas como reagentes, acredita-se que um obstáculo estérico pode impedir e/ou tornar lenta a reação de polimerização. Assim, não seria esperado que a porção (ou as porções) ramificada (ou ramificadas) e/ou cíclica (ou cíclicas) da olefina que removeu um pouco da ligação dupla carbono-carbono prejudicaria a reação da maneira que os mesmos substituintes de olefina situados mais próximos à ligação dupla carbono-carbono podem.

[0081] De acordo com um aspecto, pelo menos um monômero/reagente pode ser etileno (ou propileno), então, a reação de polimerização pode ser uma homopolimerização que envolve apenas etileno (ou propileno), ou uma copolimerização com uma olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, linear, ramificada, substituída ou não substituída diferente. Adicionalmente, os métodos revelados no presente documento destinam-se a olefina para também abranger compostos de diolefina que incluem, porém, sem limitação, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno e similares.

[0082] Os polímeros de olefina abrangidos no presente documento podem incluir qualquer polímero (ou oligômero) produzido a partir de qualquer monômero e comonômero (e comonômero (ou comonômeros) opcional) de olefina descritos no presente documento. Por

exemplo, o polímero de olefina pode compreender um homopolímero de etileno, um homopolímero de propileno, um copolímero de etileno (por exemplo, etileno/ $\alpha$ -olefina, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), um copolímero de propileno, um terpolímero de etileno, um terpolímero de propileno, e semelhantes, incluindo combinações dos mesmos. Em um aspecto, o polímero de olefina pode ser (ou pode compreender) um homopolímero de etileno, um copolímero de etileno/1-buteno, um copolímero de etileno/1-hexeno ou um copolímero de etileno/1-octeno; ou, alternativamente, um copolímero de etileno/1-hexeno. Em outro aspecto, o polímero de olefina pode ser (ou pode compreender) um homopolímero de polipropileno ou um copolímero à base de propileno. Em alguns aspectos, o polímero de olefina pode ter uma distribuição de peso molecular bimodal, enquanto, em outros aspectos, o polímero de olefina pode ter uma distribuição de peso molecular multimodal. Em ainda outros aspectos, o polímero de olefina pode ter uma distribuição de peso molecular unimodal.

#### PROCESSOS E SISTEMAS DE REATOR DE POLIMERIZAÇÃO

[0083] Os sistemas catalisadores revelados e métodos para sua preparação são destinados a qualquer processo de polimerização de olefina com o uso de vários tipos de reatores de polimerização, sistemas de reator de polimerização e condições de reação de polimerização. Conforme usado no presente documento, "reator de polimerização" incluir qualquer reator de polimerização com capacidade de polimerizar monômeros e comonômeros de olefina (um ou mais do que um comonômero) a fim de produzir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e similares. Os vários tipos de reatores de polimerização incluem os mesmos que podem ser chamados de um reator em batelada, reator fluidizado, um reator de fase gasosa, um reator de solução, um reator de alta pressão, um reator tubular, um reator de autoclave, e similares, ou combinações dos mesmos. As condições de polimerização adequadas são usadas para os vários tipos de



reator. Os reatores de fase gasosa podem compreender reatores de leito fluidizado ou reatores horizontais em estágios. Os reatores fluidizados podem compreender circuitos verticais ou horizontais. Os reatores de alta pressão podem compreender reatores de autoclave ou tubulares. Os tipos de reator podem incluir processos em batelada ou contínuos. Os processos contínuos podem usar descarga de produto intermitente ou contínua. Os processos e sistemas de reator de polimerização podem também incluir um reciclo direto parcial ou completo de um monômero não reagido, comonômero não reagido e/ou um diluente.

[0084] Um sistema de reator de polimerização pode compreender um reator único ou múltiplos reatores (2 reatores, mais de 2 reatores, etc.) de tipo igual ou diferente. Por exemplo, o sistema de reator de polimerização pode compreender um reator fluidizado, um reator de fase gasosa, um reator de solução ou uma combinação de dois ou mais desses reatores. A produção de polímeros em múltiplos reatores pode incluir muitos estágios em pelo menos dois reatores de polimerização separados interconectados por um dispositivo de transferência que torna possível transferir os polímeros resultantes do primeiro reator de polimerização para o segundo reator. As condições de polimerização desejadas em um dos reatores podem ser diferentes das condições de operação do outro reator (ou dos outros reatores). Alternativamente, a polimerização em múltiplos reatores pode incluir a transferência manual de um polímero de um reator para reatores subsequentes para uma polimerização continuada. Os múltiplos sistemas de reator podem incluir qualquer combinação, incluindo, porém, sem limitação, múltiplos reatores em circuito, múltiplos reatores de fase gasosa, uma combinação de reatores em circuito e de fase gasosa, múltiplos reatores de alta pressão, ou uma combinação de reatores de alta pressão com circuito e/ou de fase gasosa. Os múltiplos reatores podem ser operados em série, em paralelo, ou ambos.

[0085] De acordo com um aspecto, o sistema de

reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator fluidizado em circuito que compreende circuitos verticais ou horizontais. Um monômero, um diluente, um catalisador e um comonômero podem ser continuamente alimentados em um reator em circuito em que uma polimerização ocorre. De modo geral, os processos contínuos podem compreender a introdução contínua de monômero/comonômero, um catalisador, e um diluente em um reator de polimerização e a remoção contínua desse reator de uma suspensão que compreende partículas de polímero e o diluente. O efluente de reator pode ser vaporizado para remover o polímero sólido dos líquidos que compreendem o diluente, o monômero e/ou o comonômero. Várias tecnologias podem ser usadas para essa etapa de separação, incluindo, porém, sem limitação, vaporização que pode incluir qualquer combinação de adição de calor e redução de pressão, separação por ação ciclônica ou em um ciclone ou em hidrociclone, ou separação por centrifugação.

[0086] Um processo típico de polimerização fluidizada (também conhecido como o processo de formação de partícula) é revelado, por exemplo, nas Patentes nº US 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191, e 6.833.415, em que cada um dos quais é incorporado ao presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0087] Os diluentes adequados usados em polimerização fluidizada incluem, porém, sem limitação, o monômero que é polimerizado e os hidrocarbonetos que são líquidos sob condições de reação. Os exemplos dos diluentes adequados incluem, porém, sem limitação, os hidrocarbonetos tais como propano, ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano e n-hexano. Algumas reações de polimerização em circuito podem ocorrer sob condições em massa em que nenhum diluente é usado. Um exemplo é a polimerização de monômero de propileno conforme revelado na Patente nº US 5.455.314, que é incorporada a título de referência ao presente documento em sua totalidade.

[0088] De acordo com ainda outro aspecto, o



sistema de reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator de fase gasosa (por exemplo, um reator de leito fluidizado). Tais sistemas de reator podem empregar uma corrente de reciclo contínua que contém um ou mais monômeros continuamente submetidos a ciclo através de um leito fluidizado na presença do catalisador sob condições de polimerização. Uma corrente de reciclo pode ser removida do leito fluidizado e reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, o produto de polímero pode ser removido do reator e um novo monômero ou um monômero fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. Tais reatores de fase gasosa podem compreender um processo para uma polimerização de olefinas de fase gasosa de múltiplas etapas, em que as olefinas são polimerizadas na fase gasosa em pelo menos duas zonas de polimerização de fase gasosa independentes enquanto alimenta um polímero que contém catalisador formado em uma primeira zona de polimerização para uma segunda zona de polimerização. Um tipo de reator de fase gasosa é revelado na patente nº U.S. 5.352.749, 4.588.790 e 5.436.304, em que cada um dos quais é incorporado a título de referência em sua totalidade ao presente documento.

[0089] De acordo com ainda outro aspecto, o sistema de reator de polimerização pode compreender um reator de polimerização de alta pressão, por exemplo, pode compreender um reator tubular ou um reator de autoclave. Os reatores tubulares podem ter muitas zonas em que monômeros, iniciadores ou catalisadores frescos são adicionados. O monômero pode ser arrastado em uma corrente gasosa inerte e introduzido em uma zona do reator. Os iniciadores, catalisadores e/ou componentes de catalisador podem ser arrastados em uma corrente gasosa e introduzidos em outra zona do reator. As correntes de gás podem ser intermisturadas para polimerização. Calor e pressão podem ser empregados adequadamente para obter condições ideais de reação de polimerização.

[0090] De acordo com um ainda outro aspecto, o sistema de reator de polimerização pode compreender um reator de

polimerização de solução em que o monômero/comonômero é colocado em contato com a composição catalisadora por agitação adequada ou outros meios. Um carreador que compreende um diluente orgânico inerte ou monômero em excesso pode ser empregado. Se desejado, o monômero/comonômero pode ser colocado na fase de vapor em contato com o produto de reação catalítica, na presença ou ausência de material líquido. A zona de polimerização pode ser mantida em temperaturas e pressões que irão resultar na formação de uma solução do polímero em um meio de reação. Uma agitação pode ser empregada para obter um controle de temperatura melhor e para manter uniformes as misturas de polimerização por toda a zona de polimerização. Os meios adequados são utilizados para dissipar o calor exotérmico de polimerização.

[0091] O sistema de reator de polimerização pode compreender, ainda, qualquer combinação de pelo menos um sistema de alimentação de matéria-prima, pelo menos um sistema de alimentação para catalisador ou componentes de catalisador, e/ou pelo menos um sistema de recuperação de polímero. Os sistemas de reator adequados podem, ainda, compreender sistemas para purificação de matéria prima, preparação e armazenamento de catalisador, extrusão, arrefecimento de reator, recuperação de polímero, fracionamento, reciclo, armazenamento, carregamento, análise de laboratório e controle de processo. Dependendo das propriedades desejadas do polímero de olefina, hidrogênio pode ser adicionado ao reator de polimerização conforme necessário (por exemplo, continuamente, pulsado, etc.).

[0092] As condições de polimerização que podem ser controladas para eficiência e para fornecer propriedades de polímero desejadas podem incluir temperatura, pressão e as concentrações de vários reagentes. A temperatura de polimerização pode afetar a produtividade do catalisador, o peso molecular de polímero e a distribuição de peso molecular. Uma temperatura de polimerização adequada pode ser qualquer temperatura



abaixo da temperatura de despolimerização de acordo com a equação de energia livre de Gibbs. Tipicamente, a mesma inclui de cerca de 60 °C a cerca de 280 °C, por exemplo, ou de cerca de 60 °C a cerca de 120 °C, dependendo do tipo de reator (ou de reatores) de polimerização. Em alguns sistemas de reator, a temperatura de polimerização, de modo geral, pode estar dentro de uma faixa de cerca de 70 °C a cerca de 110 °C, ou de cerca de 75 °C a cerca de 95 °C.

[0093] As pressões adequadas também irão variar de acordo com o reator e o tipo de polimerização. A pressão para polimerizações de fase líquida em um reator em circuito pode ser tipicamente menor do que 6,89 MPa (1.000 psig). A pressão para polimerização de fase gasosa pode estar na faixa de 1,38 a 3,45 MPa (200 a 500 psig). A polimerização de alta pressão em reatores tubulares ou de autoclave, de modo geral, pode ser conduzida a cerca de 137,9 a 517,11 MPa (20.000 a 75.000 psig). Os reatores de polimerização podem também ser operados em uma região supercrítica que ocorre, de modo geral, em temperaturas e pressões mais altas. Uma operação acima do ponto crítico de um diagrama de pressão/temperatura (fase supercrítica) pode oferecer vantagens.

[0094] São também abrangidos no presente documento processos de polimerização que utilizam qualquer uma das composições catalisadoras descritas no presente documento. Tal processo pode compreender colocar uma composição catalisadora em contato com um monômero de olefina e opcionalmente um comonômero de olefina em um sistema de reator de polimerização sob condições de polimerização para produzir um polímero de olefina. De modo geral, o processo de polimerização pode utilizar qualquer monômero de olefina e comonômero opcional revelados no presente documento, e a composição catalisadora empregada pode ser um sistema catalisador de metalloceno único (ou duplo) que utiliza, por exemplo, qualquer um dos compostos de metalloceno sólido, qualquer um dos suportes ativadores, e qualquer um dos compostos de organoalumínio revelados no

presente documento, e o sistema catalisador pode ser preparado por qualquer um dos processos revelados no presente documento.

[0095] Uma composição catalisadora à base de metaloceno, em um aspecto, pode ser produzida por um processo que compreende (i) colocar em contato um suporte ativador e um composto de metaloceno sólido por um primeiro período de tempo para formar uma mistura colocada previamente em contato, e (ii) colocar a mistura colocada previamente em contato em contato com um composto de organoalumínio por um segundo período de tempo para produzir a composição catalisadora. Uma composição catalisadora à base de metaloceno, em outro aspecto, pode ser produzida por um processo que compreender colocar em contato, em qualquer ordem, (a) um suporte ativador, (b) um composto de metaloceno sólido e (c) um composto de organoalumínio, para produzir a composição catalisadora.

[0096] Os processos de polimerização consistentes com esta invenção podem compreender colocar tais composições catalisadoras (isto é, preparadas com o uso de um composto de metaloceno sólido) em contato com um monômero de olefina e, opcionalmente, um comonômero de olefina em um sistema de reator de polimerização sob condições de polimerização para produzir um polímero de olefina. Em um aspecto, e inesperadamente, as atividades dessas composições catalisadoras são maiores (em qualquer quantidade revelada no presente documento, por exemplo, pelo menos cerca de 1%, pelo menos cerca de 10%, pelo menos cerca de 25%, etc.) que aquela de sistemas catalisadores obtidos com o uso de uma solução do composto de metaloceno em vez do composto de metaloceno sólido, sob as mesmas condições de polimerização. As mesmas condições de polimerização se referem às condições de polimerização fluidizada, com o uso de isobutano como um diluente, e com uma temperatura de polimerização de 90 °C e uma pressão de reator de 2,9 MPa (420 psig). Além disso, todos os componentes usados para preparar os sistemas catalisadores são mantidos constantes (por exemplo, mesma qualidade/mesmo tipo de composto de



metalloceno, mesma qualidade/mesmo tipo de organoalumínio, mesma qualidade/mesmo tipo de suporte ativador, tal como alumina revestida com sílica fluoretada ou alumina sulfatada, etc.), e todas as condições de polimerização são mantidas constantes (por exemplo, mesma temperatura de polimerização, mesma pressão, etc.). Portanto, a única diferença é o uso de um composto de metalloceno sólido em vez de uma solução do composto de metalloceno na preparação do sistema catalisador, isto é, o composto de metalloceno como um componente sólido versus um componente de fase líquida.

[0097] Esta invenção é também direcionada aos, e abrange os, polímeros produzidos por qualquer um dos processos de polimerização revelados no presente documento. Os artigos de fabricação podem ser formados e/ou podem compreender os polímeros (por exemplo, copolímeros de etileno) desta invenção e, de modo correspondente, são abrangidos no presente documento. Por exemplo, os artigos que podem compreender polímeros desta invenção podem incluir, porém, sem limitação, um filme de agricultura, uma parte de automóvel, uma garrafa, um tambor, uma fibra ou um tecido, um filme ou um recipiente de empacotamento de alimento, um artigo de serviço de alimentação, um tanque de combustível, uma geomembrana, um recipiente caseiro, um revestimento, um produto moldado, um dispositivo ou material médico, um cano, uma lâmina ou fita, um brinquedo, e similares. Vários processos podem ser empregados para formar esses artigos. Os exemplos não limitantes desses processos incluem moldagem por injeção, moldagem por sopro, moldagem por giro, extrusão de filme, extrusão de lâmina, extrusão de perfil, termoformação e similares.

[0098] Adicionalmente, aditivos e modificadores são frequentemente adicionados nesses polímeros a fim de fornecer atributos de processamento de polímero ou de produto de uso final benéficos. Tais processos e materiais são descritos nos documentos Modern Plastics Encyclopedia, edição de metade de novembro de 1995, Volume 72, Nº 12; e

Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992; cujas revelações estão incorporadas ao presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0099] Os depositantes também contemplam um método para formar ou preparar um artigo de fabricação que compreende um polímero produzido por qualquer um dos processos de polimerização revelados no presente documento. Por exemplo, um método pode compreender (i) colocar qualquer composição catalisadora revelada no presente documento em contato com um monômero de olefina e um comonômero de olefina opcional sob condições de polimerização em um sistema de reator de polimerização para produzir um polímero de olefina (a composição catalisadora pode ser preparada em conformidade com qualquer processo revelado no presente documento); e (ii) formar um artigo de fabricação que compreende o polímero de olefina. A etapa de formação pode compreender mesclagem, processamento por fusão, extrusão, moldagem ou termoformação, e similares, incluindo combinações dos mesmos.

#### EXEMPLOS

[00100] Os aspectos e as modalidades da invenção são, ainda, ilustrados pelos exemplos a seguir, que não devem ser interpretados de qualquer maneira de modo a impor limitações ao escopo desta invenção descrita no presente documento. Vários outros aspectos, outras modalidades, modificações e equivalentes dos mesmos que, após uma leitura da descrição no presente documento, podem sugerir a uma pessoa de habilidade comum na técnica sem se afastar do espírito da presente invenção ou o escopo das reivindicações anexas.

[00101] Os suportes ativadores de alumina sulfatados foram preparados conforme o seguinte. Boemita foi obtida junto à W.R. Grace & Company sob a designação "Alumina A" e que tem uma área de superfície de cerca de 300 m<sup>2</sup>/g e um volume de poro de cerca de 1,3 ml/g. Esse material foi obtido como um pó que tem um tamanho médio de partícula de cerca de



100 micra. Esse material foi impregnado até umidade incipiente com uma solução aquosa de sulfato de amônio igual a cerca de 15% de sulfato. Essa mistura foi, então, colocada em uma bandeja plana e deixada secar sob vácuo a aproximadamente 110 °C por cerca de 16 horas. Para calcinar a mistura em pó resultante, o material foi fluidizado em uma corrente de ar seco a cerca de 550 °C por cerca de 6 horas. Logo após, a alumina sulfatada ("SA") foi coletada e armazenada sob nitrogênio seco, e foi usada sem exposição à atmosfera.

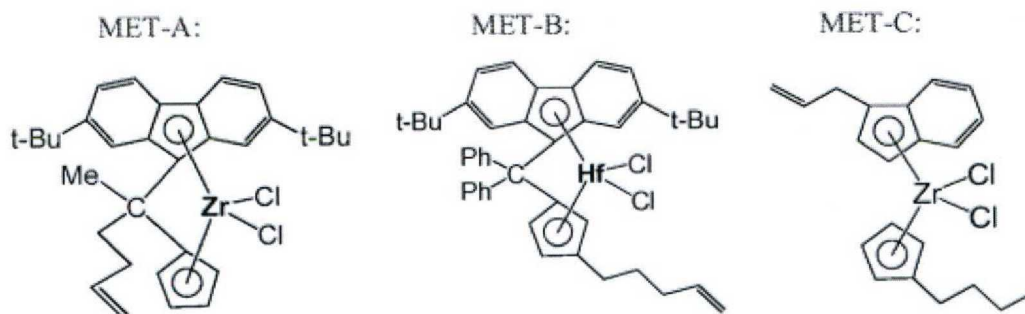
[00102] Os suportes ativadores de alumina revestida com sílica fluoretada foram preparados conforme o seguinte. Boemita foi obtida junto à W.R. Grace & Company sob a designação "Alumina A" e que tem uma área de superfície de cerca de 300 m<sup>2</sup>/g, um volume de poro de cerca de 1,3 ml/g, e um tamanho de partícula médio de cerca de 100 micra. A alumina foi primeiramente calcinada em ar seco em cerca de 600 °C por aproximadamente 6 horas, resfriada até a temperatura ambiente e, então, colocada em contato com tetraetilortossilicato em isopropanol até igualar 25% em peso de SiO<sub>2</sub>. Após secar, a alumina revestida com sílica foi calcinada a 600 °C por 3 horas. A alumina revestida com sílica fluoretada (7% em peso de F) foi preparada impregnando-se a alumina revestida com sílica calcinada com uma solução de bifluoreto de amônio em metanol, secando-se e, então, calcinando-se por 3 horas a 600 °C em ar seco. Logo após, a alumina revestida com sílica fluoretada ("FSCA") foi coletada e armazenada sob nitrogênio seco e foi usada sem exposição à atmosfera.

#### EXEMPLOS 1 a 8

[00103] Aprimoramento de atividade catalítica resultante do uso de um composto de metalloceno sólido, em vez de uma solução do composto de metalloceno, durante a preparação do catalisador.

[00104] Os experimentos de polimerização dos Exemplos 1 a 8 foram conduzidos em um reator de aço inoxidável de um galão (3,8 l) com 1,8 l de isobutano. As soluções de metalloceno com 2 mg/ml nominais de MET-A, MET-B e MET-C foram preparadas dissolvendo-se o

respectivo metalloceno em tolueno. Os compostos de metalloceno tiveram as seguintes estruturas:



[00105] Os experimentos de polimerização foram realizados conforme o seguinte. No procedimento de preparação de catalisador em “solução”, 0,6 mmol de tri-isobutilalumínio (TIBA, 0,6 ml de uma solução a 1 M em heptano) foi adicionado ao reator, seguido por 100 mg do suporte ativador (SA ou FSCA), então, uma solução de metalloceno que contém 2 mg do respectivo composto de metalloceno, durante ventilação de vapor de isobutano. A porta de carga foi fechada e foi adicionado 1,8 l de isobutano. Os teores do reator foram agitados e aquecidos até a temperatura de reação de polimerização desejada de 90 °C, e etileno foi, então, introduzido no reator. Etileno foi alimentado sob demanda para manter a pressão alvo de 2,9 MPa (420 psig) de pressão pela duração de 30 minutos de cada experimento de polimerização. O reator foi mantido na temperatura de reação desejada por todo experimento por um sistema de resfriamento-aquecimento automatizado.

[00106] No procedimento de preparação de catalisador “sólido”, 100 mg do suporte ativador (SA ou FSCA) e 2 mg (sólido seco) do respectivo composto de metalloceno foram misturados por alguns minutos e, então, carregados no reator durante ventilação de vapor de isobutano. Então, 0,6 mmol de tri-isobutilalumínio (TIBA, 0,6 ml de uma solução a 1 M em heptano) foi adicionado ao reator. A porta de carga foi fechada e foi adicionado 1,8 l de isobutano. Os teores do reator foram agitados e aquecidos



até a temperatura de reação de polimerização desejada de 90 °C, e etileno foi, então, introduzido no reator. Etileno foi alimentado sob demanda para manter a pressão alvo de 2,9 MPa (420 psig) de pressão pela duração de 30 minutos de cada experimento de polimerização. O reator foi mantido na temperatura de reação desejada por todo experimento por um sistema de resfriamento-aquecimento automatizado.

[00107] A Tabela 1 sumariza certos componentes catalisadores, a fase de metaloceno durante a preparação de catalisador, e a quantidade de polímero produzida pelos Exemplos 1 a 8. A última coluna na Tabela 1 lista o aprimoramento percentual em atividade de catalisador atingido por meio do uso do metaloceno sólido durante a preparação de catalisador em vez de uma solução do composto de metaloceno. Inesperadamente, o uso do composto de metaloceno sólido resultou em aprimoramentos significativos na atividade de catalisador para todos os compostos de metaloceno: MET-A, MET-B e MET-C. Além disso, e de modo bastante surpreendente, a preparação de catalisador de metaloceno sólido resultou em aumentos consideráveis na atividade de catalisador para os sistemas catalisadores que contêm um composto de metaloceno ligado em ponte e alumina sulfatada (SA): o aumento em atividade foi de 30 a 40% (consultar os Exemplos 1 a 2 e os Exemplos 5 a 6).

TABELA 1. SUMÁRIO DOS EXEMPLOS 1 A 8

Exempl o	Suporte Ativador	Composto de Metalocen o	Peso de Metalocen o	Fase de Metaloceno	Rendimento de PE (gramas)	Aprimorame nto (4)
1	SA	MET-A	2 mg	Solução	254,2	37,8
2	SA	MET-A	2 mg	Sólido	350,2	
3	FSCA	MET-A	2 mg	Solução	398,6	1,5
4	FSCA	MET-A	2 mg	Sólido	404,7	
5	SA	MET-B	2 mg	Solução	45,6	32,2

6	SA	MET-B	2 mg	Sólido	60,3	15,0
7	SA	MET-C	2 mg	Solução	187,3	
8	SA	MET-C	2 mg	Sólido	215,5	

[00108] A invenção é descrita acima em referência a inúmeros aspectos e inúmeras modalidades e exemplos específicos. Muitas variações serão sugeridas aos indivíduos versados na técnica à luz da descrição detalhada acima. Todas tais variações óbvias estão dentro do escopo pretendido completo das reivindicações anexas. Outras modalidades da invenção podem incluir, porém, sem limitação, o seguinte (as modalidades são descritas como “compreendendo”, porém, alternativamente, podem “consistir essencialmente em” ou “consistir em”):

[00109] Modalidade 1. Um processo para produzir uma composição catalisadora, em que o processo compreende colocar em contato, em qualquer ordem:

[00110] (a) um suporte ativador;

[00111] (b) um composto de metaloceno sólido; e

[00112] (c) um composto de organoalumínio;

[00113] para produzir a composição catalisadora.

[00114] Modalidade 2. Processo definido na modalidade 1, em que o suporte ativador, o composto de metaloceno sólido e o composto de organoalumínio são colocados em contato por qualquer período de tempo suficiente para formar a composição catalisadora, por exemplo, de cerca de 1 segundos a cerca de 48 horas, de cerca de 30 segundos a cerca de 6 horas, pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 1 min, etc.

[00115] Modalidade 3. O processo definido na modalidade 1 ou 2, em que o suporte ativador está presente como uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente.

[00116] Modalidade 4. O processo definido em



qualquer uma das modalidades 1 a 3, em que o composto de metalloceno sólido está presente como uma pasta fluida do composto de metalloceno sólido em um segundo diluente.

[00117] Modalidade 5. O processo definido na modalidade 3 ou 4, em que o primeiro diluente e/ou o segundo diluente compreendem um hidrocarboneto que não dissolve o composto de metalloceno sólido.

[00118] Modalidade 6. O processo definido em qualquer uma das modalidades 3 a 5, em que o primeiro diluente e/ou o segundo diluente compreendem qualquer hidrocarboneto não polar adequado, e o primeiro diluente e o segundo diluente são iguais ou diferentes.

[00119] Modalidade 7. O processo definido em qualquer uma das modalidades 3 a 6, em que o primeiro diluente e/ou o segundo diluente compreendem propano, ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano ou combinações dos mesmos.

[00120] Modalidade 8. O processo definido em qualquer uma das modalidades 1 a 7, em que o composto de metalloceno sólido não é dissolvido em uma solução durante o processo.

[00121] Modalidade 9. O processo definido em qualquer uma das modalidades 1 a 8, em que o composto de organoalumínio está presente como uma solução em qualquer solvente hidrocarboneto adequado.

[00122] Modalidade 10. O processo definido na modalidade 9, em que o solvente hidrocarboneto compreende ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, hexano, heptano ou combinações dos mesmos.

[00123] Modalidade 11. O processo definido em qualquer uma das modalidades 1 a 10, em que o suporte ativador e/ou o composto de metalloceno sólido estão presentes como um sólido seco.

[00124] Modalidade 12. Uma composição

catalisadora produzida pelo processo definido em qualquer uma das modalidades 1 a 11.

[00125] Modalidade 13. Uma composição catalisadora que compreende:

[00126] (a) um suporte ativador;

[00127] (b) um composto de metalloceno sólido; e

[00128] (c) um composto de organoalumínio.

[00129] Modalidade 14. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 13, em que uma atividade da composição catalisadora é maior (em qualquer quantidade revelada no presente documento, por exemplo, pelo menos cerca de 1%, pelo menos cerca de 10%, pelo menos cerca de 25%, etc.) que aquela de um sistema catalisador obtido com o uso de uma solução do composto de metalloceno em vez do composto de metalloceno sólido, sob as mesmas condições de polimerização.

[00130] Modalidade 15. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 14, em que uma atividade da composição catalisadora é de cerca de 1% a cerca de 100% maior, ou de cerca de 5% a cerca de 50% maior, etc., que aquela de um sistema catalisador obtido com o uso de uma solução do composto de metalloceno em vez do composto de metalloceno sólido, sob as mesmas condições de polimerização.

[00131] Modalidade 16. Um processo para produzir uma composição catalisadora, em que o processo compreende:

[00132] (i) colocar um suporte ativador e um composto de metalloceno sólido em contato por um primeiro período de tempo até formar uma mistura colocada previamente em contato; e

[00133] (ii) colocar a mistura colocada previamente em contato em contato com um composto de organoalumínio por um segundo período de tempo para produzir a composição catalisadora.

[00134] Modalidade 17. O processo definido na modalidade 16, em que o primeiro período de tempo é qualquer período de



tempo suficiente para formar a mistura colocada previamente em contato, por exemplo, de cerca de 10 segundos a cerca de 48 horas, de cerca de 30 segundos a cerca de 6 horas, pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 1 min, etc.

[00135] Modalidade 18. O processo definido na modalidade 16 ou 17, em que o segundo período de tempo é qualquer período de tempo suficiente para formar a composição catalisadora, por exemplo, de cerca de 1 segundo a cerca de 48 horas, de cerca de 1 minuto a cerca de 6 horas, pelo menos cerca de 5 minutos, pelo menos cerca de 10 minutos, etc.

[00136] Modalidade 19. O processo definido em qualquer uma das modalidades 16 a 18, em que o suporte ativador está presente como uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente.

[00137] Modalidade 20. O processo definido em qualquer uma das modalidades 16 a 19, em que o composto de metaloceno sólido está presente como uma pasta fluida do composto de metaloceno sólido em um segundo diluente.

[00138] Modalidade 21. O processo definido na modalidade 19 ou 20, em que o primeiro diluente e/ou o segundo diluente compreendem um hidrocarboneto que não dissolve o composto de metaloceno sólido.

[00139] Modalidade 22. O processo definido em qualquer uma das modalidades 19 a 21, em que o primeiro diluente e/ou o segundo diluente compreendem qualquer hidrocarboneto não polar adequado, e o primeiro diluente e o segundo diluente são iguais ou diferentes.

[00140] Modalidade 23. O processo definido em qualquer uma das modalidades 19 a 22, em que o primeiro diluente e/ou o segundo diluente compreendem propano, ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano ou combinações dos mesmos.

[00141] Modalidade 24. O processo definido em qualquer uma das modalidades 16 a 23, em que o composto de metaloceno

sólido não é dissolvido em uma solução durante o processo.

[00142] Modalidade 25. O processo definido em qualquer uma das modalidades 16 a 24, em que o composto de organoalumínio está presente como uma solução em qualquer solvente hidrocarboneto adequado.

[00143] Modalidade 26. O processo definido na modalidade 25, em que o solvente hidrocarboneto compreende ciclo-hexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, hexano, heptano ou combinações dos mesmos.

[00144] Modalidade 27. O processo definido em qualquer uma das modalidades 16 a 26, em que o suporte ativador e/ou o composto de metaloceno sólido estão presentes como um sólido seco.

[00145] Modalidade 28. Uma composição catalisadora produzida pelo processo definido em qualquer uma das modalidades 16 a 27.

[00146] Modalidade 29. Uma composição catalisadora que compreende:

[00147] (i) uma mistura colocada previamente em contato que compreende:

[00148] um suporte ativador, e

[00149] um composto de metaloceno sólido; e

[00150] (ii) um composto de organoalumínio.

[00151] Modalidade 30. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 16 a 29, em que uma atividade da composição catalisadora é maior (em qualquer quantidade revelada no presente documento, por exemplo, pelo menos cerca de 1%, pelo menos cerca de 10%, pelo menos cerca de 25%, etc.) que aquela de um sistema catalisador obtido com o uso de uma solução do composto de metaloceno em vez do composto de metaloceno sólido, sob as mesmas condições de polimerização.

[00152] Modalidade 31. O processo ou a composição



definida em qualquer uma das modalidades 16 a 30, em que uma atividade da composição catalisadora é de cerca de 1% a cerca de 100% maior, ou de cerca de 5% a cerca de 50% maior, etc., que aquela de um sistema catalisador obtido com o uso de uma solução do composto de metalloceno em vez do composto de metalloceno sólido, sob as mesmas condições de polimerização.

[00153] Modalidade 32. O processo ou a composição definidos em qualquer uma das modalidades 1 a 31, em que o suporte ativador compreende um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, por exemplo, que compreende qualquer óxido sólido tratado com qualquer ânion removedor de elétrons revelado no presente documento.

[00154] Modalidade 33. O processo ou a composição definidos na modalidade 32, em que o óxido sólido compreende sílica, alumina, sílica-alumina, alumina revestida com sílica, fosfato de alumínio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, um óxido misturado dos mesmos, ou qualquer mistura dos mesmos; e o ânion removedor de elétrons compreende sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fluorossulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato ou qualquer combinação dos mesmos.

[00155] Modalidade 34. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 32, em que o suporte ativador compreende um óxido sólido fluoretado, um óxido sólido sulfatado, um óxido sólido fosfatado ou uma combinação dos mesmos.

[00156] Modalidade 35. O processo ou a composição definidos em qualquer uma das modalidades 1 a 32, em que o suporte ativador compreende amina fluoretada, amina clorada, alumina bromada, alumina sulfatada, alumina fosfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina bromada, sílica-alumina sulfatada, sílica-alumina fosfatada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada, sílica-titânia fluoretada, alumina revestida com sílica

fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada, ou qualquer combinação dos mesmos.

[00157] Modalidade 36. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 32, em que o suporte ativador compreende alumina fluoretada, sílica-alumina fluoretada, sílica-zircônia fluoretada, alumina revestido com sílica fluoretada, ou qualquer combinação dos mesmos (por exemplo, sílica-alumina fluoretada ou alumina revestida com sólida fluoretada).

[00158] Modalidade 37. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 32, em que o suporte ativador compreende alumina sulfatada, sílica-alumina sulfatada, alumina revestida com sílica sulfatada, ou qualquer combinação dos mesmos (por exemplo, alumina sulfatada).

[00159] Modalidade 38. O processo e a composição definidos em qualquer uma das modalidades 1 a 37, em que o suporte ativador adicionalmente compreende qualquer metal ou íon de metal revelado no presente documento, por exemplo, zinco, níquel, vanádio, titânio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, zircônio, ou qualquer combinação dos mesmos.

[00160] Modalidade 39. O processo e a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 38, em que o composto de organoalumínio compreende qualquer composto de organoalumínio revelado no presente documento.

[00161] Modalidade 40. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 39, em que o composto de organoalumínio compreende trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de di-isobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, ou qualquer combinação dos mesmos.

[00162] Modalidade 41. O processo ou a composição



definida na modalidade 39 ou 40, em que o composto de organoalumínio compreende trietilalumínio.

[00163] Modalidade 42. O processo ou a composição definida na modalidade 39 ou 40, em que o composto de organoalumínio compreende tri-isobutilalumínio.

[00164] Modalidade 43. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 42, em que a composição de catalisador é substancialmente livre de compostos de aluminoxano, de compostos de organoboro ou organoborato, de compostos iônicos de ionização, ou de combinações dos mesmos.

[00165] Modalidade 44. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 43, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno ligado em ponte, por exemplo, qualquer composto de metalloceno ligado em ponte revelado no presente documento.

[00166] Modalidade 45. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno à base de zircônio ligado em ponte com um grupo fluorenila e sem nenhum grupo arila no grupo de ligação em ponte.

[00167] Modalidade 46. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno à base de zircônio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila e sem nenhum grupo arila no grupo de ligação em ponte.

[00168] Modalidade 47. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com um grupo fluorenila e um grupo arila no grupo de ligação em ponte.

[00169] Modalidade 48. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metaloceno compreende um composto de metaloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila e um grupo arila no grupo de ligação em ponte.

[00170] Modalidade 49. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metaloceno compreende um composto de metaloceno à base de zircônio ligado em ponte com um grupo fluorenila e um grupo arila no grupo de ligação em ponte.

[00171] Modalidade 50. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metaloceno compreende um composto de metaloceno à base de háfnio ligado em ponte com um grupo fluorenila e um grupo arila no grupo de ligação em ponte.

[00172] Modalidade 51. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 47 a 50, em que o grupo arila é um grupo fenila.

[00173] Modalidade 52. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metaloceno compreende um composto de metaloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila e com um substituinte alquenila.

[00174] Modalidade 53. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metaloceno compreende um composto de metaloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com dois grupos indenila.

[00175] Modalidade 54. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 44, em que o composto de metaloceno compreende um composto de metaloceno à base de zircônio



ligado em ponte com dois grupos indenila.

[00176] Modalidade 55. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 53 a 54, em que o grupo de ligação em ponte contém um átomo de silício.

[00177] Modalidade 56. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 43, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno não ligado em ponte, por exemplo, qualquer composto de metalloceno não ligado em ponte revelado no presente documento.

[00178] Modalidade 57. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 43, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno à base de zircônio ou háfnio não ligado em ponte com dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila ou um grupo ciclopentadienila e um indenila.

[00179] Modalidade 58. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 43, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno à base de zircônio não ligado em ponte com dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila ou um grupo ciclopentadienila e um indenila.

[00180] Modalidade 59. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 43, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno homodinuclear à base de zircônio não ligado em ponte.

[00181] Modalidade 60. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 43, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno homodinuclear à base de háfnio não ligado em ponte.

[00182] Modalidade 61. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 43, em que o composto de metalloceno compreende um composto de metalloceno heterodinuclear não

ligado em ponte.

[00183] Modalidade 62. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 61, em que a razão ponderal entre o composto de metaloceno e o suporte ativador está em qualquer faixa de razões ponderais reveladas no presente documento, por exemplo, de cerca de 1:1 a cerca de 1:1.000.000, de cerca de 1:10 a cerca de 1:10.000, de cerca de 1:20 a cerca de 1:1.000, etc.

[00184] Modalidade 63. O processo ou a composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 62, em que a razão ponderal entre o suporte ativador e o composto de organoalumínio está em qualquer faixa de razões ponderais reveladas no presente documento, por exemplo, de cerca de 1:5 a cerca de 1.000:1, de cerca de 1:3 a cerca de 200:1, de cerca de 1:1 a cerca de 100:1, etc.

[00185] Modalidade 64. Um processo de polimerização de olefina, sendo que o processo compreende colocar em contato a composição de catalisador definida em qualquer uma das modalidades 1 a 63 com um monômero de olefina e um comonômero de olefina opcional em um sistema de reator de polimerização sob condições de polimerização a fim de produzir um polímero de olefina.

[00186] Modalidade 65. O processo definido na modalidade 64, em que o monômero de olefina compreende qualquer monômero de olefina revelado no presente documento, por exemplo, qualquer olefina C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>.

[00187] Modalidade 66. O processo definido na modalidade 64, em que o monômero de olefina e o comonômero de olefina opcional compreendem independentemente uma alfa-olefina C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>.

[00188] Modalidade 67. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 66, em que o monômero de olefina compreende etileno.

[00189] Modalidade 68. O processo definido em



qualquer uma das modalidades 64 a 67, em que a composição catalisadora é colocada em contato com etileno e um comonômero de olefina que compreende uma alfa-olefina  $C_3-C_{10}$ .

[00190] Modalidade 69. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 68, em que a composição catalisadora é colocada em contato com etileno e um comonômero de olefina que compreende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma mistura dos mesmos.

[00191] Modalidade 70. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 66, em que o monômero de olefina compreende propileno.

[00192] Modalidade 71. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 70, em que o sistema de reator de polimerização compreende um reator em batelada, um reator fluidizado, um reator de fase gasosa, um reator de solução, um reator de alta pressão, um reator tubular, um reator de autoclave, ou uma combinação dos mesmos.

[00193] Modalidade 72. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 71, em que o sistema de reator de polimerização compreende um reator fluidizado, um reator de fase gasosa, um reator de solução ou uma combinação dos mesmos.

[00194] Modalidade 73. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 72, em que o sistema de reator de polimerização compreende um reator fluidizado em circuito.

[00195] Modalidade 74. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 73, em que o sistema de reator de polimerização compreende um único reator.

[00196] Modalidade 75. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 73, em que o sistema de reator de polimerização compreende 2 reatores.

[00197] Modalidade 76. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 73, em que o sistema de reator de

polimerização compreende mais do que 2 reatores.

[00198] Modalidade 77. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 76, em que o polímero de olefina compreende qualquer polímero de olefina revelado no presente documento.

[00199] Modalidade 78. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 77, em que o polímero de olefina é um homopolímero de etileno, um copolímero de etileno/1-butenos, um copolímero de etileno/1-hexeno, ou um copolímero de etileno/1-octeno.

[00200] Modalidade 79. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 77, em que o polímero de olefina é um copolímero de etileno/1-hexeno.

[00201] Modalidade 80. O processo definido em qualquer uma das modalidades 64 a 77, em que o polímero de olefina é um homopolímero de polipropileno ou um copolímero à base de propileno.

[00202] Modalidade 81. Um polímero de olefina produzido pelo processo de polimerização de olefina definido em qualquer uma das modalidades 64 a 80.

[00203] Modalidade 82. Um artigo que compreende o polímero de olefina definido na modalidade 81.

[00204] Modalidade 83. Um método para formar ou preparar um artigo de fabricação que compreende um polímero de olefina, em que o método compreende (i) realizar o processo de polimerização de olefina definido em qualquer uma das modalidades 64 a 80 a fim de produzir o polímero de olefina, e (ii) formar o artigo de fabricação que compreende o polímero de olefina, por exemplo, por meio de qualquer técnica revelada no presente documento.

[00205] Modalidade 84. O artigo definido na modalidade 82 ou 83, em que o artigo é um filme de agricultura, uma parte de automóvel, uma garrafa, um tambor, uma fibra ou um tecido, um filme ou um recipiente de empacotamento de alimento, um artigo de serviço de



alimentação, um tanque de combustível, uma geomembrana, um recipiente caseiro, um revestimento, um produto moldado, um dispositivo ou material médico, um cano, uma lâmina ou fita, ou um brinquedo.

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para produzir uma composição catalisadora **caracterizado** por compreender:

(i) colocar um suporte ativador e um composto de metaloceno sólido em contato por um primeiro período de tempo até formar uma mistura colocada previamente em contato; e

(ii) colocar a mistura colocada previamente em contato em contato com um composto de organoalumínio por um segundo período de tempo para produzir a composição catalisadora;

em que o suporte ativador compreende alumina revestida com sílica fluoretada.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que, na etapa (i), uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente é colocada em contato com uma pasta fluida do composto de metaloceno sólido em um segundo diluente.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que, na etapa (i), o suporte ativador e o composto de metaloceno sólido é um sólido seco.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por:

o composto de metaloceno sólido compreender um composto de metaloceno à base de háfnio ou zircônio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por:

o primeiro período de tempo ser pelo menos 15 segundos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por:

o composto de organoalumínio compreender trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de di-isobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, ou uma combinação destes.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por:

uma razão ponderal entre o composto de metaloceno sólido e o suporte ativador estar em uma faixa de 1:10 a 1:10.000; e

uma razão ponderal entre o suporte ativador e o composto de



organoalumínio estar em uma faixa de 1:5 a 1.000:1.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por:

o composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno à base de háfnio ou zircônio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila e com um substituinte alquenila.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por:

o composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno à base de zircônio não ligado em ponte contendo dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila ou um grupo ciclopentadienila e um grupo indenila.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato do primeiro diluente e do segundo diluente, independentemente, compreenderem propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, ou combinações destes.

11. Processo para produzir uma composição catalisadora **caracterizado** por compreender colocar em contato, em qualquer ordem:

(a) um suporte ativador;

(b) um composto de metalloceno sólido; e

(c) um composto de organoalumínio;

para produzir a composição catalisadora,

em que o suporte do ativador compreende alumina revestida com sílica fluoretada.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** por compreender colocar em contato uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente, uma pasta fluida do composto de metalloceno sólido em um segundo diluente e o composto de organoalumínio.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** por compreender colocar em contato uma pasta fluida do suporte ativador em um primeiro diluente, uma pasta fluida do composto de metalloceno sólido em um segundo diluente e uma solução do composto de organoalumínio.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** por pelo menos um dentre o suporte ativador e o composto de metalloceno sólido ser um sólido seco.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** por:  
o composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno ligado em ponte.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** por:  
o composto de organoalumínio compreender trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-isobutilalumínio, ou qualquer combinação destes; e

o composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno à base de háfnio ou zircônio não ligado em ponte contendo dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila ou um grupo ciclopentadienila e um indenila.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** por:  
o composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila, e com um substituinte alquenila.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato do primeiro diluente e do segundo diluente, independentemente, compreenderem propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, ou combinações destes.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** por:  
o composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno à base de zircônio não ligado em ponte contendo um grupo ciclopentadienila e um grupo indenila, e com um substituinte alquenila.

20. Composição catalisadora obtida pelo processo conforme definido na reivindicação 1, **caracterizada** por compreender:

(i) uma mistura colocada previamente em contato compreendendo:

um suporte ativadore

um composto de metalloceno sólido; e

(ii) um composto de organoalumínio;

em que o suporte do ativador compreende alumina revestida com sílica fluoretada.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizada** por:

o composto de organoalumínio compreender trimetilalumínio,



trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio ou qualquer combinação destes; e

o composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizada** pelo fato da mistura colocada previamente em contato compreender um diluente de hidrocarboneto que não dissolve o composto de metalloceno sólido.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizada** pelo fato do composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno à base de zircônio não ligado em ponte contendo dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila ou um grupo ciclopentadienila e um indenila.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizada** pelo fato do composto de metalloceno sólido compreender um composto de metalloceno à base de zircônio ou háfnio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila e com um substituinte alquenila.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizada** pelo fato do composto de organoalumínio compreender trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de di-isobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, ou uma combinação destes.

26. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizada** por:  
uma razão ponderal entre o composto de metalloceno sólido e o suporte ativador estar em uma faixa de 1:10 a 1:10.000; e

uma razão ponderal entre o suporte ativador e o composto de organoalumínio estar em uma faixa de 1:5 a 1.000:1.