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

(21) PI 0817510-1 A2

(22) Data do Depósito: 24/09/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 18/08/2020

(54) Título: CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO PARA PRODUZIR POLÍMEROS COM ELEVADA INCORPORAÇÃO DE COMONÔMERO

(51) Int. Cl.: C08F 10/00; C08F 4/6592; C07F 17/00.

(30) Prioridade Unionista: 28/09/2007 US 11/904,728.

(71) Depositante(es): CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY LP.

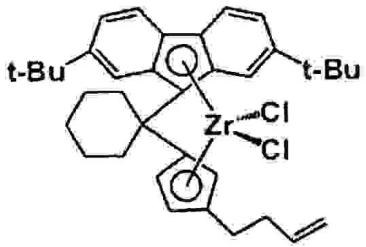
(72) Inventor(es): QING YANG; TONY CRAIN.

(86) Pedido PCT: PCT US2008011055 de 24/09/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/045300 de 09/04/2009

(85) Data da Fase Nacional: 29/03/2010

(57) Resumo: CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO PARA PRODUZIR POLÍMEROS COM ELEVADA INCORPORAÇÃO DE COMONÔMERO. As presentes técnicas se relacionam com composições catalisadoras, métodos, e polímeros englobando um composto metaloceno do Grupo 4 contendo ligantes do tipo n5-ciclopentadienil em ponte, tipicamente em combinação com um co-catalisador, e um ativador. Os ligantes do tipo n5- ciclopentadienil em ponte estão conectados por um substituinte cíclico. Os catalisadores das presentes técnicas podem ser mais eficazes na incorporação de comonômeros na estrutura de um polímero de poliolefina.



CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO PARA PRODUZIR POLÍMEROS COM ELEVADA INCORPORAÇÃO DE COMONÔMERO

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

As presentes técnicas se relacionam com o campo das composições organometálicas, composições de catalisadores de polimerização das olefinas, e métodos para a polimerização e copolimerização de olefinas usando uma composição catalisadora.

Essa seção é destinada a introduzir o leitor aos aspectos da tecnologia que podem estar relacionados com aspectos da presente invenção, os quais são descritos e/ou reivindicados abaixo. Por conseguinte, deve ser entendido que essas afirmações são para ser lidas nesse escopo, e não como admissões da tecnologia anterior.

As poliolefinas podem ser feitas usando catalisadores e vários tipos de reatores de polimerização que provocam a combinação de vários monômeros, tais como alfa olefinas, em cadeias de polímero. Essas alfa-olefinas são obtidas a partir do processamento de hidrocarbonetos, tais como óleo, em vários petroquímicos. Podem ser obtidas diferentes propriedades se dois ou mais monômeros de alfa olefina diferentes forem polimerizados para formar um copolímero. Se a mesma alfa-olefina for utilizada para polimerização, o polímero pode ser referido como um homopolímero. À medida que essas cadeias de polímeros são desenvolvidas durante a polimerização, podem formar partículas sólidas, tais como penugem ou grânulos, os quais possuem certas propriedades e transmitem várias propriedades mecânicas e físicas aos produtos finais contendo esses polímeros.

Os produtos feitos a partir de poliolefinas tornaram-

se cada vez mais prevalentes na sociedade sob a forma de produtos plásticos. Um benefício dessas poliolefinas é que elas são geralmente não-reativas quando colocadas em contato com vários bens ou produtos. Em particular, os produtos plásticos de polímeros de poliolefina (tais como polietileno, polipropileno e seus copolímeros) são usados para embalagens de varejo e farmacêuticas (tais como sacos transparentes, garrafas e recipientes para medicação), embalagem de alimentos e bebidas (tais como garrafas de sucos e refrigerantes), recipientes domésticos e industriais (baldes, bobinas e caixas), artigos domésticos (tais como eletrodomésticos, mobília, carpetes e brinquedos), componentes de automóveis, produtos de condução de fluidos, gás e eletricidade (tais como revestimento de cabos, encanamentos e tubulações) e vários outros produtos industriais e de consumo.

Muitos métodos são utilizados para a manufatura de produtos a partir de poliolefinas, incluindo, mas não limitado à moldagem por sopro, moldagem por injeção, moldagem rotacional, vários métodos de extrusão, termoformação, moldagem por folha e fusão. Os requisitos mecânicos da aplicação do produto final, tais como força e densidade tênsil, e/ou os requisitos químicos, tais como estabilidade térmica, peso molecular e reatividade química, determinam tipicamente que tipo de poliolefina é adequado e fornece as melhores capacidades de processamento durante a manufatura.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As vantagens da invenção podem se tornar aparentes após a leitura da seguinte descrição detalhada e após

referência aos desenhos onde:

A FIG. 1 representa as estruturas químicas dos metalocenos exemplares de acordo com as configurações das presentes técnicas; e

FIG. 2 representa as estruturas químicas dos metalocenos de referência.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Uma ou mais configurações específicas da presente invenção serão descritas abaixo. Num esforço para fornecer uma descrição concisa dessas configurações, nem todas as características de uma implementação atual são descritas na especificação. Deve ser apreciado que no desenvolvimento de qualquer implementação atual, como em qualquer projeto de engenharia ou projeto, numerosas decisões específicas à implementação devem ser feitas para alcançar os objetivos específicos dos promotores, tais como conformidade com restrições relacionadas com o sistema e com o negócio, as quais poderão variar de uma implementação para outra. Além disso, deve-se reconhecer que tal esforço de desenvolvimento pode ser complexo e consumir tempo, mas sem dúvida seria um empreendimento de rotina do projeto, fabricação e manufatura para aqueles com habilidades básicas que possuem o benefício desta revelação.

Um catalisador para facilitar a polimerização dos monômeros poderá ser adicionado ao reator. Por exemplo, o catalisador poderá ser uma partícula adicionada através de um fluxo de alimentação do reator e, uma vez adicionada, suspensa no meio fluido dentro do reator. O catalisador poderá incluir um suporte como parte da, ou separado da, partícula catalisadora. Adicionalmente, um co-catalisador,

tal como um ativador, poderá ser adicionado com o catalisador, ou como parte da partícula catalisadora, para ativar e/ou aumentar a atividade do catalisador. Sem esses co-catalisadores, a reação de polimerização poderá ser muito lenta, ou não ocorrer. A atividade é uma medida do desempenho do catalisador, expressado como, a massa de polímero produzida por massa de catalisador utilizada. Deve ser notado que um catalisador de polimerização não é geralmente consumido estritamente, mas tipicamente permanece como um resíduo inativo no polímero.

Os catalisadores que podem ser utilizados na polimerização de um monômero de olefina para uma poliolefina, por exemplo, etileno para polietileno, incluem complexos organometálicos, os quais são compostos orgânicos contendo átomos metálicos, tais como titânio, zircônio, vanádio, crômio e outros. Na polimerização, esses catalisadores ligam-se temporariamente ao monômero para formar um centro ativo que facilita a adição sequencial de unidades de mônomero para formar as cadeias de polímero mais longas. Os catalisadores são muitas vezes combinados com um suporte ou um ativador-suporte (por exemplo, um óxido sólido). Adicionalmente, o catalisador metálico e o óxido sólido podem ser misturados com um co-catalisador para ativar ainda mais o catalisador para polimerização. As composições catalisadoras de complexos organometálicos podem ser úteis tanto para a homopolimerização do etileno como para a copolimerização do etileno com co-monômeros, tais como propileno, 1-buteno, 1-hexeno ou outras α-olefinas superiores.

A incorporação de co-monômeros diminui a

cristalinidade, ponto de fundição e densidade dos polímeros. Isso resulta num polímero que é menos rígido e tem maior impacto que um homopolímero de peso molecular equivalente. Mais importante, a capacidade para modificar a quantidade e tipo de co-monômero permite que as propriedades do polímero sejam manuseadas para aplicações específicas. Exemplos de tal manuseio podem incluir garrafas de leite, as quais poderão requerer um polietileno rígido de elevada densidade, ou resinas de de filme extensível, as quais podem requerer um polietileno flexível de muito baixa densidade.

Uma copolimerização efetiva pode muitas vezes requerer que o co-monômero seja adicionado ao reator em concentrações significativamente mais elevadas que as presentes no polímero final. Isso é um resultado de uma incorporação mais baixa que a desejável do comonômero na cadeia do polímero. Esta baixa incorporação diminui a eficiência do processo, aumentado os custos de produção. Além disso, certos tipos de catalisadores poderão mostrar fraca incorporação do monômero, limitando seu uso na formação de copolímeros.

Muitos tipos de sistemas catalisadores para produção de poliolefinas não incorporam co-monômeros eficientemente. De acordo, esses sistemas catalisadores podem não ser ideais para a produção de resinas de baixa densidade. Em contraste com outros sistemas catalisadores, no entanto, certos catalisadores de metaloceno podem ser eficazes na incorporação de co-monômeros, e pode ser úteis na produção de resinas de baixa densidade. Adicionalmente, os catalisadores de metaloceno feitos de acordo com as

técnicas atuais podem incorporar co-monômero a taxas mais elevadas que os atuais catalisadores de metaloceno usados para produzir resinas de baixa densidade (< 0.92 g/cm3) em processos de lamas. De acordo, os metalocenos das presentes técnicas podem ser úteis para a produção de elastômeros num processo de mistura.

As presentes técnicas incluem novas composições catalisadoras, métodos para preparação de composições catalisadoras, e métodos para usar as composições catalisadoras para polimerizar olefinas. Em algumas personificações, as técnicas englobam uma composição catalisadora preparada por contato de um composto ansa-metaloceno firmemente apoiado incluindo um grupo de ligação cíclico conectando dois ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil, um ativador, e opcionalmente um composto organoalumínio. A composição catalisadora formada como produto de contato poderá incluir os compostos contatados, produtos de reação formados a partir dos compostos contatados, ou ambos. Tal composição catalisadora poderá ter incorporação do co-monômero melhorada sobre outros tipos de sistemas de metaloceno. Em outras personificações, as presentes técnicas incluem métodos para criar a composição catalisadora aqui apresentada, e ainda em outras personificações, as presentes técnicas incluem métodos para polimerização de olefinas empregando a composição catalisadora aqui apresentada. Como descrito acima, a designação do composto organoalumínio como um componente opcional no produto de contato é destinada a refletir que o composto organoalumínio poderá ser opcional quando possa não ser necessário transmitir atividade

catalítica à composição incluindo o produto de contato, como entendido por alguém habilitado na tecnologia. Para facilitar a discussão das técnicas atuais, as descobertas aqui contidas são apresentadas em seções.

A Seção I apresenta composições catalisadoras e componentes de acordo com as personificações das presentes técnicas. As composições catalisadoras e componentes incluem compostos metaloceno exemplares, compostos organoalumínio opcionais, ativadores / co-catalisadores, exemplos não limitativos de composições catalisadoras, e monômeros de olefina que podem ser empregados nas presentes técnicas.

A Seção II apresenta técnicas para a preparação de composições catalisadoras exemplares usando os componentes debatidos na Seção I. Essas preparações incluem o pré-contato das composições catalisadoras com olefinas, o uso de várias etapas de pré-contato, os rácios de composição que podem ser usados nas composições catalisadoras das presentes técnicas, processos de preparação de catalisadores exemplares, e as atividades de catalisadores (em termos de polímero produzido por catalisador de peso por hora) que podem ser obtidas a partir das composições catalisadoras das presentes técnicas.

A Seção III debate vários processos nos quais as composições catalisadoras das presentes técnicas podem ser usadas para polimerização. Os processos particulares discutidos incluem polimerizações por solução aquosa, polimerizações por fase gasosa e polimerizações por fase de solução. Outra informação relevante para a implementação de composições catalisadoras das técnicas atuais é também

apresentada nesta seção, incluindo sistemas industriais para alimentar e remover o polímero dos reatores, condições particulares de polimerização, e produtos exemplares que possam ser feitos a partir de polímeros formados usando as composições catalisadoras das presentes técnicas.

A Seção IV apresenta exemplos não limitantes de polímeros preparados usando composições catalisadoras de acordo com as personificações das presentes técnicas. Os exemplos incluem dados indicando os melhoramentos na incorporação do co-monômero que podem ser obtidos para polímeros feitos usando as composições catalisadoras exemplares das presentes técnicas. Os resultados que podem ser obtidos para pesos moleculares e atividades catalisadoras usando as composições catalisadoras exemplares são também discutidos.

A Seção V apresenta procedimentos experimentais que podem ser utilizados para fabricar e testar composições catalisadoras exemplares de acordo com as personificações das presentes técnicas. É discutido um método para determinação do tamanho do poro. Adicionalmente, a seção inclui uma discussão de uma técnica que poderá ser usada para a medição da incorporação do co-monômero. A Seção V discute também técnicas exemplares para síntese dos vários componentes do polímero. Esses procedimentos incluem técnicas para fabricação dos ativadores-suportes de sílica-alumínio fluoridada e alumínio sulfatado. Os procedimentos também incluem técnicas para fabricação de metalocenos e polímeros exemplares, de acordo com personificações das presentes técnicas.

I. Composição Catalisadora e Componentes

A. Os Compostos de Metaloceno

1. Visão geral

Em uma personificação, as presentes técnicas podem incluir uma composição catalisadora tendo um composto ansa-metaloceno firmemente apoiado incluindo um grupo alquil ou alquenil ligado a um ligante, um ativador, e, opcionalmente, um composto organoalumínio. Uma descrição geral do complexo ansa-metaloceno é apresentada na subseção 2 seguinte.

O termo "apoiado" ou "ansa-metaloceno" pode referir-se a um composto metaloceno no qual dois ligantes do tipo η^5-cicloalcadienil na molécula estão ligados a um grupo ponte. Ansa-metalocenos úteis podem estar "firmemente apoiados", significando que dois ligantes do tipo η^5-cicloalcadienil estão conectados por um grupo ponte onde a ligação mais curta da parte ponte entre os ligantes do tipo η^5-cicloalcadienil é um único átomo. Os metalocenos aqui descritos são, por isso, compostos apoiados do tipo bis(η^5-cicloalcadienil). O grupo ponte conectando os ligantes do tipo η^5-cicloalcadienil podem ter a fórmula E(Cyc), onde E pode ser um átomo de carbono, um átomo de silício, um átomo de germânio, ou um átomo de platina, e E está ligado tanto a X^1 como a X^2, e onde Cyc pode ser uma cadeia de carbono substituída ou não substituída de 4 a 6 átomos de carbono de comprimento com cada extremidade conectada a E para formar uma estrutura em anel (doravante referida como "um grupo ponte cíclico").

Em várias personificações, o grupo ponte, E(Cyc), pode ter a fórmula geral: >C(Cyc), >Si(Cyc), >Ge(Cyc), ou

>Sn(Cyc), onde Cyc pode ser uma cadeia de carbono substituída ou não substituída de 4 a 6 átomos de carbono de comprimento com cada extremidade conectada a E para formar uma estrutura em anel. Tais grupos ponte E(Cyc) podem incluir, por exemplo, $>C(CH_2CH_2CH_2CH_2)$, $>C(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$, $>Si(CH_2CH_2CH_2CH_2)$, $>Si(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$, $>Ge(CH_2CH_2CH_2CH_2)$, $>Ge(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$, $>Sn(CH_2CH_2CH_2CH_2)$, e $>Sn(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)$, entre outros. Nesses exemplos, cada extremidade da cadeia carbono está conectada ao carbono inicial. O grupo Cyc pode também ser substituído em um de mais pontos por qualquer dos grupos listados abaixo.

Adicionalmente, um substituinte nos ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil pode ser um grupo alquil ou alquenil substituído ou não substituído, tendo até 12 átomos de carbono. Em personificações das presentes técnicas, o grupo alquil ou alquenil pode estar ligado ao ligante η^5-ciclopentadienil. Essas personificações são vistas nas fórmulas estruturais gerais apresentadas na subseção 3 seguinte. Complexos metaloceno exemplares, de acordo com as personificações da presente invenção, são mostrados na subseção 4 seguinte.

2. Fórmula Geral do Metaloceno

Em personificações das presentes técnicas, o ansa-metaloceno das presentes técnicas pode ser expresso pela fórmula geral:

$$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1.$$

Nessa fórmula, M^1 pode ser titânio, zircônio, ou háfnio, X^1 e X^2 são independentemente um ciclopentadienil substituído, um indenil substituído, ou um fluorenil substituído. Um substituinte em X^1 e X^2 é um grupo ponte

com a fórmula E(Cyc), onde E pode ser um átomo de carbono, um átomo de silício, um átomo de germânio, ou um átomo de platina, e E está ligado tanto a X^1 como a X^2, e onde Cyc pode ser uma cadeia de carbono substituída ou não substituída de 4 a 6 átomos de carbono de comprimento com cada extremidade conectada a E para formar uma estrutura em anel. Em personificações das presentes técnicas, um substituinte nos ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil pode ser um grupo alquil ou alquenil substituído ou não substituído, tendo até 12 átomos de carbono. Os substituintes X^3 e X^4 podem ser independentemente: F, Cl, Br, ou I; um grupo hidrocarbil tendo até 20 átomos de carbono, H, ou BH_4; um grupo hidrocarbilóxido, um grupo hidrocarbilamino, ou um grupo trihidrocarbilsilil, qualquer um deles podendo ter até 20 átomos de carbono; e/ou OBR^A_2 ou SO_3R^A, onde R^A pode ser um grupo alquil ou um grupo aril, cada um dos quais podendo ter até 12 átomos de carbono. Qualquer substituinte adicional no grupo substituído ciclopentadienil, indenil, fluorenil, alquil ou alquenil, ou em Cyc pode ser independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico, um grupo carbono, um grupo silício, um grupo boro, qualquer um dos quais podendo ter de 1 a 20 átomos de carbono. Alternativamente, podem estar presentes substituintes adicionais, incluindo halidas ou hidrogênio.

O grupo alquil ou alquenil ligado aos ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil pode ter até cerca de 20 átomos de carbono. Em uma personificação exemplar, o grupo alquil ou

alquenil pode ter até cerca de 12 átomos de carbono, até cerca de 8 átomos de carbono ou até cerca de 6 átomos de carbono. Grupos alquil exemplares podem incluir butil, pentil, hexil, heptil, ou octil, entre outros. Grupos alquenil exemplares podem incluir 3-butenil, 4-pentenil, 5-hexenil, 6-heptenil, ou 7-octenil, entre outros.

Enquanto o substituinte alquil ou alquenil nos ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil pode ser não substituído, alternativamente, o grupo alquil ou alquenil pode ser substituído. Qualquer substituinte presente pode ser escolhido independentemente a partir de um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico, um grupo carbono, um grupo silício, um grupo boro, ou um análogo substituído dos mesmos, qualquer um dos quais podendo ter de 1 a 20 átomos de carbono. Os substituintes podem também incluir uma halida ou hidrogênio. Adicionalmente, a descrição de outros substituintes no grupo alquil ou alquenil pode incluir análogos substituídos, não substituídos, ramificados, lineares ou heteroátomos desses grupos.

Além de conter um grupo ponte tendo a fórmula E(Cyc) e um grupo alquil ou alquenil como descrito acima, os ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil podem também ter outros substituintes. Por exemplo, esses substituintes podem ser os mesmos grupos químicos ou partes que podem servir como ligantes de X^3 e X^4 dos ansa-metalocenos. Logo, qualquer substituinte adicional nos ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil, qualquer substituinte no grupo alquil

ou alquenil substituído, qualquer substituinte no grupo Cyc, X^3 e X^4 podem ser independentemente grupos incluindo um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico, um grupo carbono, um grupo silício, um grupo boro, ou um análogo substituído dos mesmos, qualquer um dos quais podendo ter de 1 a 20 átomos de carbono. Os substituintes podem também incluir uma halida ou hidrogênio, desde que esses grupos não terminem a atividade da composição catalisadora. Adicionalmente, estas lista pode incluir substituintes que possam ser caracterizados em mais de uma dessas categorias, tal como o benzil. Os substituintes podem também incluir indenil substituído e fluorenil substituído, incluindo indenis e fluorenis parcialmente saturados tais como, por exemplo, grupos tetrahidroindenil, grupos tetrahidrofluorenil, e grupos octahidrofluorenil. Exemplos de cada um desses grupos substituintes são discutidos abaixo.

Grupos alifáticos que podem ser usados como substituintes incluem, por exemplo, um grupo alquil, um grupo cicloalquil, um grupo alquenil, um grupo cicloalquenil, um grupo alquinil, um grupo alcadienil, um grupo cíclico e similares. Isto pode incluir todos os análogos substituídos, não substituídos, ramificados e lineares ou derivados dos mesmos, onde cada grupo pode ter de um a cerca de 20 átomos de carbono. Logo, grupos alifáticos podem incluir, por exemplo, hidrocarbis tais como parafinas e alquenis. Por exemplo, os grupos alifáticos podem incluir grupos tais como metil, etil,

propil, n-butil, terc-butil, sec-butil, isobutil, amil, isoamil, hexil, ciclohexil, heptil, octil, nonil, decil, dodecil, 2-etilexil, pentenil, butenil, e similares.

Os grupos aromáticos que podem ser usados como substituintes incluem, por exemplo, fenil, naftil, antracenil, e similares. Os derivados substituídos destes compostos estão também incluídos, onde cada grupo pode ter de 6 a cerca de 25 carbonos. Tais derivados substituídos podem incluir, por exemplo, tolil, xilil, mesitil, e similares, incluindo quaisquer derivados de heteroátomo substituídos do mesmo.

Os grupos cíclicos que podem ser usados como substituintes incluem, por exemplo, cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos, arenos como fenil, grupos bicíclicos e similares, asssim como derivados substituídos dos mesmos, em cada ocorrência tendo de 3 a cerca de 20 átomos de carbono. Logo, os grupos cíclicos substituídos do heteroátomo substituído, tais como furanil podem ser aqui incluídos. Tais substituintes podem incluir grupos alifáticos e cíclicos, por exemplo, grupos que têm uma porção alifática e uma porção cíclica. Exemplos desses substituintes podem incluir grupos tais como: $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$ onde m pode ser um integral de 1 a 10, e q pode ser um integral de 1 a 5, inclusive; $-(CH_2)_mC_6H_qR_{11-q}$ onde m pode ser um integral de 1 a cerca de 10, e q pode ser um integral de 1 a 11, inclusive; ou $-(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$ onde m pode ser um integral de 1 a cerca de 10, e q pode ser um integral de 1 a 9, inclusive. Como definido acima, R pode ser independentemente escolhido a partir de: um grupo alifático; um grupo aromático; um grupo cíclico; qualquer

combinação dos mesmos; qualquer derivado substituído dos mesmos, incluindo, mas não limitado a, uma halida-, um alcóxido-, ou um derivado substituído da amida ou análogo da mesma; qualquer dos quais tem de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; ou hidrogênio. Em várias personificações, tais grupos alifáticos e grupos cíclicos podem incluir, por exemplo: $-CH_2C_6H_5$; $-CH_2C_6H_4F$; $-CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2C_6H_4I$; $-CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2C_6H_4NEt_2$; $-CH_2CH_2C_6H_5$; $-CH_2CH_2C_6H_4F$; $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2CH_2C_6H_4I$; $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$; qualquer regioisômero dos mesmos e qualquer derivado substituído dos mesmos.

Os substituintes podem conter heteroátomos, incluindo halidas, oxigênio, enxofre, nitrogênio, fósforo, ou arsênico. Exemplos de halidas incluem fluoreto, cloreto, brometo, e iodeto. Como aqui usado , os grupos oxigênio são grupos contendo oxigênio, incluindo, por exemplo, grupos alcoxi ou ariloxi (-OR) e similares, onde R pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Tais grupos alcoxi ou ariloxi (-OR) podem incluir, por exemplo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, ou fenoxi substituído, entre outros. Como usado aqui, os grupos enxofre são grupos contendo enxofre, incluindo, por exemplo, -SR e similares, onde R em várias personificações pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Como usado aqui, os grupos de

nitrogênio são grupos contendo nitrogênio, que podem incluir, por exemplo, $-NR_2$ ou grupos piridil, e similares, onde R em várias personificações pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Como usado aqui, os grupos fósforo são grupos contendo fósforo, os quais podem incluir, por exemplo, $-PR_2$, e similares, onde R em várias personificações pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Como usado aqui, os grupos arsênico são grupos contendo arsênico, os quais podem incluir, por exemplo, $-AsR_2$, e similares, onde R em várias personificações pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído , ou aralquil substituído tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Como usado aqui, os grupos carbono são grupos contendo carbono, os quais incluem, por exemplo, grupos alquil halida. Tais grupos alquil halida podem incluir alquis com grupo halida substituído com 1 a cerca de 20 átomos de carbono, alquenil ou grupos alquenil halida com 1 a cerca de 20 átomos de carbono, aralquil ou grupos aralquil halida com 1 a cerca de 20 átomos de carbono, e similares, incluindo derivados substituídos dos mesmos.

Como usado aqui, os grupos silício são grupos contendo silício, os quais incluem, por exemplo, grupos silil tais como grupos alquilsilil, grupos arilsilil, grupos arilalquilsilil, grupos siloxi, e similares, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Por exemplo, os grupos

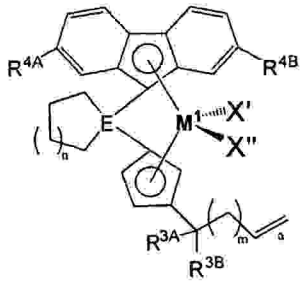
silício incluem grupos trimetilsilil e feniloctilsilil.

Como usado aqui, os grupos boro são grupos contendo boro, os quais incluem, por exemplo, $-BR_2$, $-BX_2$, -BRX, onde X pode ser um grupo monoaniônico tal como uma halida, hidreto, alcóxido, alquil tiolato, e similares. R em várias personificações pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Os substituintes restantes no centro metálico, X^3 e X^4, podem ser independentemente um grupo alifático, um grupo cíclico, uma combinação de um grupo alifático e um grupo cíclico, um grupo amido, um grupo fosfido, um grupo alquilóxido, um grupo arilóxido, um alcanosulfonato, um arenosulfonato, ou um trialquilsilil, ou um derivado substituído dos mesmos, qualquer um dos quais tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; ou uma halida. Mais especificamente, X^3 e X^4 podem ser independentemente: F, Cl, Br, ou I; um grupo hidrocarbil tendo até 20 átomos de carbono, H, ou BH_4; um grupo hidrocarbilóxido, um grupo hidrocarbilamino, ou um grupo trihidrocarbilsilil, qualquer um dos quais tendo até 20 átomos de carbono; OBR^A_2 ou SO_3R^A, onde R^A pode ser um grupo alquil ou um grupo aril, qualquer um dos quais tendo até 12 átomos de carbono.

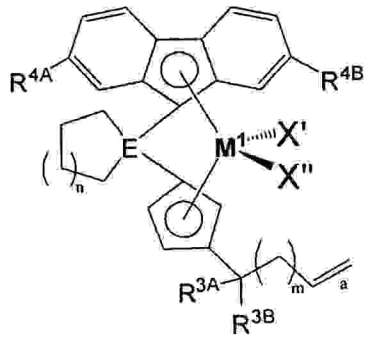
3. Fórmulas Estruturais Gerais para Catalisadores do Metaloceno

As personificações das técnicas atuais podem incluir um ansa-metaloceno tendo a fórmula:



onde M^1 pode ser zircônio ou háfnio e X' e X'' podem ser independentemente F, Cl, Br, ou I. E pode ser C ou Si e n pode ser um integral de 1 a 3 inclusive. R^{3A} e R^{3B} podem ser independentemente um grupo hidrocarbil ou um grupo trihidrocarbilsilil, qualquer um dos quais podendo ter até 20 átomos de carbono, ou pode ser hidrogênio. O subscrito 'm' pode ser um integral que pode variar entre 0 a 10, inclusive. R^{4A} e R^{4B} podem ser independentemente um grupo hidrocarbil podendo ter até 12 átomos de carbono, ou pode ser hidrogênio. A ligação 'a' pode ser uma ligação simples ou dupla.

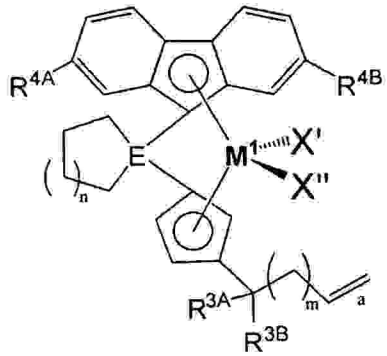
Em outras personificações, o ansa-metaloceno pode incluir um composto tendo a fórmula:



Nessa fórmula, M^1 pode ser zircônio ou háfnio, e X' e X'' podem ser independentemente F, Cl, Br, ou I. E pode ser C ou Si e 'n' pode ser um integral de 1 a 3, inclusive. R^{3A} e R^{3B} pode ser independentemente H, metil, etil, propil, alil, benzil, butil, pentil, hexil, ou trimetilsilil, e 'm' pode ser um integral de 1 a 6, inclusive. R^{4A} e R^{4B} podem ser independentemente um grupo hidrocarbil tendo até 6

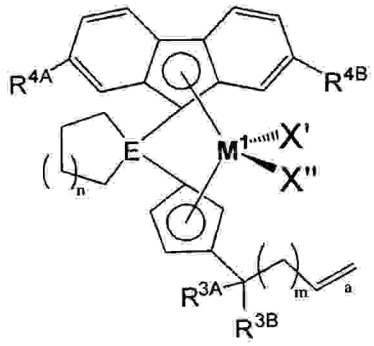
átomos carbono, ou hidrogênio. A ligação 'a' pode ser uma ligação simples ou dupla.

Ainda em outras personificações, o ansa-metaloceno pode incluir um composto tendo a fórmula:



Nessa fórmula, M^1 pode ser zircônio ou háfnio, e X' e X'' podem ser independentemente F, Cl, Br, ou I. E pode ser C ou Si e 'n' pode ser 1 ou 2. R^{3A} e R^{3B} podem ser independentemente H ou metil, e 'm' pode ser 1 ou 2. R^{4A} e R^{4B} podem ser independentemente H ou t-butil. A ligação 'a' pode ser uma ligação simples ou dupla.

Ainda em outras personificações, o ansa-metaloceno das presentes técnicas pode incluir um composto tendo a fórmula:



Nessa fórmula, M^1 pode ser zircônio ou háfnio, e X' e X'' pode ser independentemente H, BH_4, metil, fenil, benzil, neopentil, trimetilsililmetil, CH_2CMe_2Ph; CH_2SiMe_2Ph; $CH_2CMe_2CH_2Ph$; ou $CH_2SiMe_2CH_2Ph$. E pode ser C ou Si e n pode ser um integral de 1 a 3, inclusive. R^{3A} e R^{3B}

podem ser independentemente um grupo hidrocarbil ou um grupo trihidrocarbilsilil, qualquer um dos quais tendo até 20 átomos carbono, ou hidrogênio, e n pode ser um integral entre 0 a 10, inclusive. R^{4A} e R^{4B} podem ser independentemente um grupo hidrocarbil tendo até 12 átomos carbono, ou hidrogênio. A ligação 'a' pode ser uma ligação simples ou dupla.

4. Exemplos Não Limitantes de Estruturas de Metaloceno

Em personificações exemplares, o ansa-metaloceno pode incluir um dos compostos (I-1) ou (I-2), como mostrado na FIG. 1, ou qualquer combinação dos mesmos. Foram relatados vários processos para preparar compostos de metaloceno que podem ser empregados nas presentes técnicas. Por exemplo, Patente E.U.A Números. 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,578, 5,705,579, 6,187,880, e 6,509,427 descrevem tais métodos, cada um dos quais é aqui incorporado por referência na sua totalidade.

B. Os Compostos Organoalumínio Opcionais

Em uma personificação, as presentes técnicas podem incluir uma composição catalisadora incluindo um composto ansa-metaloceno firmemente apoiado tendo uma metade ponte cíclica ligada a ambos os ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil, um ativador-suporte de óxido sólido, e, opcionalmente, um composto organoalumínio. A designação do composto organoalumínio como "opcional" destina-se a refletir que o composto organoalumínio pode ser opcional

quando possa não ser necessário transmitir atividade catalítica à composição incluindo o produto de contato, como entendido por alguém habilitado na tecnologia, como apresentado aqui.

Os compostos de organoalumínio que podem ser usados nas presentes técnicas incluem, por exemplo, compostos com a fórmula:

$$Al(X^5)_n(X^6)_{3-n},$$

onde X^5 pode ser um hidrocarbil tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; X^6 pode ser alcóxido ou arilóxido, qualquer um dos quais tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, halida, ou hidreto; e n pode ser um número de 1 a 3, inclusive. X^5 pode ser um alquil tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Os grupos usados para X^5 podem incluir, por exemplo, metil, etil, propil, butil, sec-butil, isobutil, 1-hexil, 2-hexil, 3-hexil, isohexil, heptil, ou octil, e similares. Alternativamente, X^6 pode ser independentemente fluoreto, cloreto, brometo, metóxido, etóxido ou hidrida. Ainda em outra personificação, X^6 pode ser cloreto.

Na fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, n pode ser um número de 1 a 3 inclusive, e numa personificação exemplar, n pode ser 3. O valor de n não está restrito a um integral, por isso esta fórmula pode incluir compostos sesquihalida, outros compostos do cluster organoalumínio, e similares.

Geralmente, os compostos de organoalumínio que podem ser usados nas presentes técnicas podem incluir compostos trialquilalumínio, compostos dialquilalumínio halida, compostos dialquilalumínio alcóxido, compostos hidreto de dialquilalumínio, e combinações dos mesmos. Exemplos de

tais compostos organoalumínio incluem trimetilalumínio, trietilalumínio (TEA), tripropilalumínio, tributilalumínio, tri-n-butilalumínio (TNBA), tri-isobutilalumínio (TIBA), trihexilalumínio, tri-isohexilalumínio, trioctilalumínio, dietilalumínio etóxido, diisobutilalumínio hidrida, ou dietilalumínio cloreto, ou qualquer combinação dos mesmos. Se o isômero alquil em particular não for especificado, o composto pode englobar todos os isômeros que possam surgir de um grupo alquil especificado em particular.

Em algumas personificações, as presentes técnicas podem incluir pré-contatar o ansa-metaloceno com um composto de organoalumínio e um monômero de olefina para formar uma mistura pré-contatada, antes de contatar essa mistura pré-contatada com o ativador-suporte de óxido sólido para formar o catalisador ativo. Quando a composição catalisadora é preparada dessa forma, uma porção do composto organoalumínio pode ser adicionada à mistura pré-contatada e outra porção do composto organoalumínio pode ser adicionada à mistura pós-contatada quando a mistura pré-contatada é contatada com o ativador de óxido sólido. No entanto, todo o composto de organoalumínio pode ser empregado para preparar o catalisador tanto na etapa de pré-contato como na de pós-contato. Alternativamente, o óxido sólido pode também ser tratado com alquilalumínio antes de ser tratado com metaloceno ou outras misturas. Essas etapas de pré-contato não são necessárias, e todos os componentes catalisadores podem ser pré-contatados numa única etapa.

Adicionalmente, mais do que um composto organoalumínio pode ser usado, tanto na etapa de pré-contato como na de

pós-contato, ou em qualquer procedimento no qual os componentes catalisadores sejam contatados. Quando um composto organoalumínio é adicionado em múltiplas etapas, as quantidades de composto organoalumínio aqui apresentadas incluem a quantidade total de composto organoalumínio usado tanto nas misturas pré-contatadas como pós-contatadas, e qualquer composto organoalumínio adicional adicionado ao reator de polimerização. Por isso, as quantidades totais de compostos organoalumínio são apresentadas, independentemente de ser usado um único composto, ou mais do que um composto organoalumínio. Novamente, os compostos organoalumínio exemplares usados nas personificações das presentes técnicas podem incluir, por exemplo, trietilalumínio (TEA), tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, e assim por diante, ou qualquer combinação dos mesmos.

C. O Ativador / Co-catalisador

1. Vista Geral

As personificações das presentes técnicas englobam uma composição catalisadora incluindo um composto ansa-metaloceno firmemente apoiado como aqui apresentado; opcionalmente, um composto organoalumínio; e um ativador. O ativador pode ser usado para enfraquecer as ligações entre o centro metálico e os ligantes X^3 ou X^4, permitindo a complexação do centro metálico com uma olefina. Adicionalmente, um ativador ou co-catalisador pode substituir X^3 ou X^4 com um grupo carbono tendo uma ligação simples ao metal. O ativador pode ser um ativador-suporte incluindo um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, como discutido na seguinte subseção 2; um

ativador-suporte trocável por íons ou mineral em camadas, como discutido na seguinte subseção 3; um composto organoaluminoxano, como discutido na seguinte subseção 4; um organoboro ou composto de organoborato, como discutido na seguinte subseção 5; ou um composto ionizante, como debatido na seguinte subseção 6; ou qualquer combinação de qualquer desses ativadores.

Em algumas personificações das presentes técnicas, o aluminoxano pode não ser necessário para formar uma composição catalisadora como apresentado aqui. De acordo, em algumas personificações, compostos organoalumínio do tipo AlR_3 e um ou mais ativadores-suporte podem ser usados na ausência de aluminoxanos. Embora não se pretenda estar ligado à teoria, acredita-se que os compostos organoalumínio podem não ativar os catalisadores de metaloceno da mesma forma que um organoaluminoxano.

Adicionalmente, não podem ser requeridos compostos borato ou $MgCl_2$ para formar uma composição catalisadora das presentes técnicas, embora os compostos aluminoxano, borato, $MgCl_2$, ou qualquer combinação dos mesmos, possam ser opcionalmente usados numa composição catalisadora das presentes técnicas. Além disso, em tais compostos como aluminoxanos, compostos organoboro, compostos iônicos ionizantes, ou qualquer combinação dos mesmos, podem ser usados como co-catalisadores com o ansa-metaloceno, seja na presença ou ausência do suporte ativador. Tais co-catalisadores podem ser usados com o ansa-metaloceno, seja na presença ou ausência de um composto organoalumínio, como especificado aqui. Logo, o composto organoalumínio pode ser opcional: quando um ligante no metaloceno é um grupo

hidrocarbil, H, ou BH_4; quando o ativador inclui um composto organoaluminoxano; ou quando ambas essas condições estão presentes. No entanto, a composição catalisadora das presentes técnicas pode ser ativada na ausência substancial de co-catalisadores tais como aluminoxanos, compostos organoboro, compostos iônicos ionizantes, ou qualquer combinação dos mesmos.

2. Suportes-Ativadores de Óxido Sólido Quimicamente Tratados

a. Visão Geral

As presentes técnicas englobam uma composição catalisadora que inclui um suporte ativador acídico, tal como, por exemplo, um óxido sólido quimicamente tratado (CTSO). Um CTSO pode ser usado em combinação com um composto organoalumínio. O suporte ativador pode incluir um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons. O óxido sólido pode incluir compostos tais como sílica, alumínio, sílica-alumínio, aluminofosfato, alumínio fosfato, zinco aluminato, heteropolitungstatos, dióxido de titânio, dióxido de zircônio, hidróxido de magnésio, dióxido de boro, óxido de zinco, óxidos misturados dos mesmos, e similares, ou qualquer mistura ou combinação dos mesmos. O ânion removedor de elétrons pode incluir fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato substituído ou não substituído, arenosulfonato substituído ou não substituído, alquilsulfato substituído ou não substituído, ou qualquer

combinação dos mesmos.

O ativador-suporte pode incluir o produto de contato de um óxido sólido composto e uma fonte ânion removedora de elétrons, como apresentado na seguinte subseção b. O óxido sólido composto pode incluir um óxido inorgânico, e pode ser opcionalmente calcinado antes de contatar a fonte do ânion removedor de elétrons. O produto de contato pode também ser calcinado durante ou após o composto de óxido sólido ser contatado com a fonte de ânion removedora de elétrons. Nessa personificação, o composto de óxido sólido pode ser calcinado ou não calcinado. Em outra personificação, o suporte ativador pode incluir o produto de contato de um composto de óxido sólido calcinado e uma fonte de ânion removedora de elétron.

O suporte ativador tratado pode exibir atividade aumentada comparado com o composto óxido sólido correspondente não tratado. Embora não pretenda ser ligado à teoria, acredita-se que o suporte ativador pode funcionar como um composto de óxido sólido de composto de suporte com uma função adicional ionizante, polarizante ou de enfraquecimento de ligação, coletivamente nomeada uma função "ativadora", por enfraquecimento da ligação metal-ligante entre um ligante aniônico e o metal no metaloceno. Logo, o suporte ativador pode ser considerado como exibindo uma função "ativadora", independentemente de este ionizar o metaloceno, abstrair um ligante aniônico para formar um par de íons, enfraquecer a ligação metal-ligante no metaloceno, coordenar simplesmente um ligante aniônico quando este contata o suporte-ativador, ou quaisquer outros mecanismos pelos quais a ionização, polarização ou enfraquecimento da

ligação possa ocorrer. Na preparação da composição baseada no metaloceno catalisador das presentes técnicas, o ativador suporte é tipicamente usado em conjunto com um componente que fornece um ligante ativável tal como um ligante alquil ou hidreto a um metaloceno, incluindo mas não limitado a um composto organoalumínio, quando o composto metaloceno já não incluir tal ligante. Em uma personificação o óxido sólido tratado pode ser contatado com o alumínio alquil antes de ser exposto ao metaloceno.

O suporte ativador pode incluir um material óxido sólido inorgânico, um material óxido misturado, ou uma combinação de materiais óxidos inorgânicos que podem ser tratados quimicamente com um componente removedor de elétrons, e opcionalmente tratado com outro íon metálico. Logo, o óxido sólido das presentes técnicas engloba materiais de óxido tais como óxido de alumínio, compostos de "óxido misturado" tais como óxido de silício-alumínio ou óxido de sílicio-zircônio ou óxido de silício-titânio, e combinações e misturas dos mesmos. Os compostos misturados de óxido metálico tais como óxido de silício-alumínio, com mais de um metal combinado com oxigênio para formar um óxido sólido composto, podem ser feitos por co-gelação, impregnação ou deposição química, e são englobados pelas presentes técnicas.

Adicionalmente, o suporte ativador pode incluir um metal adicional ou íon metálico tal como zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, platina, tungstênio, molibdênio, ou qualquer combinação dos mesmos. Exemplos de suportes ativadores que incluem também um metal ou íon metálico incluem, por exemplo, cloreto de alumínio

impregnado com zinco, fluoreto de alumínio impregnado com zinco, cloreto de sílica-alumínio impregnado com zinco, fluoreto de sílica-alumínio impregnado com zinco, alumínio sulfatado impregnado com zinco ou qualquer combinação dos mesmos.

O suporte ativador das presentes técnicas pode incluir um óxido sólido de porosidade relativamente elevada, o qual exibe comportamento ácido de Lewis ou de Brønsted. O óxido sólido pode ser quimicamente tratado com um componente removedor de elétrons, tipicamente um ânion removedor de elétrons, para formar um suporte ativador. Embora não pretendendo estar ligado à teoria, acredita-se que o tratamento do óxido inorgânico com um componente removedor de elétrons aumenta ou melhora a acidez do óxido. Logo, o suporte ativador exibe acidez de Lewis ou Brønsted, a qual pode ser tipicamente maior que a acidez de Lewis ou Brønsted do sólido não óxido tratado. A atividade de polimerização do óxido sólido quimicamente tratado pode ser aumentada sobre a atividade mostrada por um não-óxido tratado.

O óxido sólido quimicamente tratado pode incluir um óxido sólido inorgânico, incluindo oxigênio e um elemento escolhido do Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, ou 15 da Tabela periódica, ou incluindo oxigênio e um elemento escolhido a partir de elementos lantanídeos ou actinídeos. Por exemplo, o óxido inorgânico pode incluir oxigênio e um elemento escolhido a partir de Al, B, Be, Por, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, I, Zn ou Zr.

Materiais de óxido sólido adequados ou compostos que

podem ser usados num óxido sólido quimicamente tratado das presentes técnicas podem incluir, por exemplo, Al_2O_3, B_2O_3, BeO, Bi_2O_3, CdO, Co_3O_4, Cr_2O_3, CuO, Fe_2O_3, Ga_2O_3, La_2O_3, Mn_2O_3, MoO_3, NiO, P_2O_5, Sb_2O_5, SiO_2, SnO_2, SrO, ThO_2, TiO_2, V_2O_5, WO_3, I_2O_3, ZnO, ZrO_2, e similares, incluindo óxidos misturados dos mesmos, e combinações dos mesmos. Óxidos misturados que podem ser usados no suporte ativador das presentes técnicas podem incluir, por exemplo, óxidos misturados de qualquer combinação de Al, B, Be, Por, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, I, Zn, Zr, e similares. Exemplos de óxidos misturados que podem ser usados no suporte ativador das presentes técnicas podem também incluir sílica-alumínio, sílica-titânio, sílica-zircônio, zeólitos, muitos minerais de argila, argilas de sustentação, alumínio-titânio, alumínio-zircônio, aluminofosfato, e similares. Os procedimentos exemplares para formar óxidos sólidos, e óxidos sólidos quimicamente tratados são apresentados nas seguintes subseções c e d, respectivamente. As concentrações de ânions removedores de elétrons que podem ser úteis na formação de óxidos sólidos quimicamente tratados são apresentadas na seguinte subseção e.

b. Tratamento Químico do Óxido Sólido

Um material óxido sólido que pode ser usado nas presentes técnicas pode ser quimicamente tratado sendo contatado com um componente removedor de elétrons, tipicamente uma fonte de ânion removedor de elétrons, para provocar ou aumentar a ativação do complexo metaloceno. Adicionalmente, o material óxido sólido pode ser quimicamente tratado com outro íon metálico, que pode ser o

mesmo ou diferente de qualquer elemento metálico que constitua o material óxido sólido, e depois calcinado para formar um óxido sólido quimicamente tratado contendo metal ou impregnado em metal. Alternativamente, um material óxido sólido e uma fonte de ânion removedor de elétrons podem ser contatados e calcinados simultaneamente. O método pelo qual o óxido pode ser contatado com um componente removedor de elétrons, tipicamente um sal ou um ácido de um ânion removedor de elétrons, pode incluir, por exemplo, gelificação, co-gelificação, impregnação de um composto em outro, vaporização de um composto no outro, e similares. Em personificações das presentes técnicas, a seguir a qualquer método de contato, a mistura contatada do composto óxido, ânion removedor de elétrons, e opcionalmente o íon metálico, podem ser calcinados.

O componente removedor de elétrons usado para tratar o óxido pode ser qualquer componente que aumente a acidez de Lewis ou de Brønsted do óxido sólido após tratamento. Numa personificação, o componente removedor de elétrons é tipicamente um ânion removedor de elétrons derivado de um sal, um ácido, ou outro composto tal como um composto orgânico volátil que pode servir como fonte ou precursor para esse ânion. Exemplos de ânions removedores de elétrons incluem, por exemplo, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fosfato, trifluorometano sulfonato (triflato), bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato,alcanosulfonato substituído ou não substituído arenosulfonato substituído ou não substituído,

alquilsulfato substituído ou não substituído, e similares, incluindo quaisquer misturas e combinações dos mesmos. Adicionalmente, outros compostos iônicos ou não-iônicos que servem como fontes para esses ânions removedores de elétrons podem também ser usados nas presentes técnicas. O óxido sólido quimicamente tratado pode incluir um óxido sólido sulfatado ou um alumínio sulfatado.

Os termos alcanosulfonato e alquil sulfato referem-se a ânions tendo a fórmula geral $[R^BSO_2O]^-$ e $[(R^BO)SO_2O]^-$, respectivamente, onde R^B pode ser um grupo linear ou ramificado alquil tendo até 20 átomos de carbono, que pode ser substituído por um grupo escolhido independentemente a partir de F, Cl, Br, I, OH, OMe, OEt, OCF_3, Ph, xilil, mesitil, ou OPh. Logo, o alcanosulfonato e alquil sulfato podem ser referidos como sendo ou substituídos ou não substituídos. O grupo alquil do alcanosulfonato ou alquilsulfato pode ter até 12 átomos de carbono, até 8 átomos de carbono, ou até 6 átomos de carbono. Tais alcanosulfonatos podem incluir, por exemplo, metanosulfonato, etanosulfonato, 1-propanosulfonato, 2-propanosulfonato, 3-metilbutanosulfonato, trifluorometanosulfonato, triclorometanosulfonato, clorometanosulfonato, 1-hidroxietanosulfonato, 2-hidroxi-2-propanosulfonato, 1-metoxi-2-propanosulfonato, e similares. Em outras personificações, exemplos de alquilsulfatos incluem, por exemplo, metilsulfato, etilsulfato, 1-propilsulfato, 2-propilsulfato, 3-metilbutilsulfato, trifluorometanosulfato, triclorometilsulfato, clorometilsulfato, 1-hidroxietilsulfato, 2-hidroxi-2-propilsulfato, 1-metoxi-2-propilsulfato, e similares.

O termo arenosulfonato se refere a ânions tendo a fórmula geral $[Ar^ASO_2O]^-$, onde Ar^A pode ser um grupo aril tendo até 14 átomos de carbono, e o qual pode ser opcionalmente substituído com um grupo escolhido independentemente de F, Cl, Br, I, Me, Et, Pr, Bu, OH, OMe, OEt, OPr, OBu, OCF_3, F, OPh, ou R^C, onde R^C pode ser um grupo alquil linear ou ramificado tendo até 20 átomos de carbono. Logo, o arenosulfonato pode ser referido como um arenosulfonato substituído ou não substituído. Como o grupo aril Ar^A pode ser substituído com uma cadeia lateral alquil, R^C, o qual pode incluir uma longa cadeia lateral alquil, o termo arenosulfonato engloba detergentes. O grupo aril do arenosulfonato pode ter até 10 átomos de carbono, ou até 6 átomos de carbono. Exemplos de tais arenosulfonatos incluem, por exemplo, benzenosulfonato, naftalenosulfonato, p-toluenosulfonato, m-toluenosulfonato, 3,5-xilenosulfonato, trifluorometoxibenzenosulfonato, triclorometoxibenzenosulfonato, trifluorometil-benzenosulfonato, triclorometilbenzenosulfonato, fluorobenzenosulfonato, clorobenzenosulfonato, 1-hidroxi-etanobenzenosulfonato, 3-fluoro-4-metoxibenzenosulfonato, e similares.

Quando o componente removedor de elétrons incluir um sal de um ânion removedor de elétrons, o contra-íon ou cátion desse sal pode ser qualquer cátion que permita ao sal reverter ou decompor de volta para o ácido durante a calcinação. Os fatores que ditam a adequabilidade do sal particular para servir como fonte para o ânion removedor de elétrons podem incluir, por exemplo, a solubilidade do sal no solvente desejado, a ausência de reatividade adversa do

cátion, os efeitos de emparelhamento de íons entre o cátion e o ânion, as propriedades higroscópicas transmitidas ao sal pelo cátion, e similares, e a estabilidade térmica do ânion. Exemplos de cátions adequados no sal do ânion removedor de elétrons incluem, por exemplo, amônia, trialquil amônia, tetraalquil amônia, tetraalquil fosfônio, H^+, $[H(OEt_2)_2]^+$, e similares.

c. Exemplos de Processos para Produzir um Óxido Sólido Quimicamente Tratado

As combinações de um ou mais ânions removedores de elétrons diferentes, em proporções variáveis, podem ser usadas para moldar a acidez específica do suporte ativador até ao nível desejado. Tais combinações podem ser contatadas com o óxido material simultaneamente ou individualmente, e em qualquer ordem que proporcione a desejada acidez do suporte ativador. Por exemplo, as presentes técnicas podem empregar dois ou mais compostos fonte de ânion removedor de elétrons em duas ou mais etapas de contato separadas. Logo, um exemplo de tal processo pelo qual um suporte ativador pode ser preparado é o seguinte. Um composto de óxido sólido selecionado, ou combinação de compostos de óxido, pode ser contatado com um primeiro composto fonte de ânion removedor de elétrons para formar uma primeira mistura, e essa primeira mistura pode ser calcinada. A primeira mistura calcinada pode ser contatada com o segundo composto fonte de ânion removedor de elétrons para formar uma segunda mistura. A segunda mistura pode ser calcinada para formar um composto óxido sólido tratado. Em tal processo, o primeiro e o segundo composto fonte de ânion removedor de elétrons podem ser

compostos difernetes ou podem ser o mesmo composto.

O suporte ativador do óxido sólido pode ser produzido por um processo que inclui contatar um composto óxido sólido com um composto fonte de ânion removedor de elétrons para formar a primeira mistura. A primeira mistura pode ser então calcinada para formar o suporte ativador do óxido sólido.

Alternativamente, o suporte ativador do óxido sólido pode ser produzido por um processo que inclui contatar o composto de óxido sólido com o primeiro composto fonte de ânion removedor de elétrons para formar a primeira mistura. A primeira mistura pode ser calcinada, e então a primeira mistura calcinada pode ser contatada com o segundo composto fonte de ânion removedor de elétrons para formar a segunda mistura. A segunda mistura pode ser calcinada para formar o suporte ativador do óxido sólido. O suporte ativador do óxido sólido pode ser referido como um composto óxido sólido quimicamente tratado (CTSO).

Em outra alternativa, o suporte ativador do óxido sólido pode ser produzido por contato de um óxido sólido com um composto fonte de ânion removedor de elétrons. Nesse procedimento o composto de óxido sólido pode ser calcinado antes, durante ou após contato com a fonte de ânion removedor de elétrons, e quando existirem aluminoxanos ou organoboratos presentes.

A calcinação dos óxidos sólidos tratados pode ser conduzida num ambiente ou atmosfera inerte, tipicamente numa atmosfera ambiente seca, a uma temperatura de 200□C a 900□C, e durante cerca de 1 minuto até 100 horas. A calcinação pode também ser conduzida a uma temperatura

entre 300□C até 800□C, ou entre 400□C até 700□C. A calcinação pode ser conduzida durante cerca de 1 hora a 50 horas, ou de cerca de 3 horas a cerca de 20 horas. Em algumas personificações, a calcinação pode ser conduzida de cerca de 1 a 10 horas a uma temperatura entre 350°C a 550°C.

Adicionalmente, a calcinação pode ser tipicamente conduzida numa atmosfera ambiente, a uma temperatura elevada. Geralmente, a calcinação pode ser conduzida numa atmosfera oxidante, tal com o ar. Alternativamente, a calcinação pode ser executada numa atmosfera inerte, tal como nitrogênio ou argônio, ou numa atmosfera redutora tal como hidrogênio ou monóxido de carbono.

O componente do óxido sólido usado para preparar o óxido sólido quimicamente tratado pode ter um volume poroso maior do que cerca de 0.1 cm3/g, um volume poroso maior do que cerca de 0.5 cm3/g, ou um volume poroso maior do que cerca de 1.0 cm3/g. O componente do óxido sólido pode ter uma área de superfície de cerca de 100 a cerca de 1000 m^2/g, de cerca de 200 a cerca de 800 m^2/g, ou de cerca de 250 a cerca de 600 m^2/g.

d. Exemplos de Óxidos Sólidos Tratados Quimicamente

O material de óxido sólido pode ser tratado com uma fonte de íon halida ou íon sulfato, ou uma combinação de ânions, e opcionalmente tratado com um íon metálico, e então calcinada para fornecer o suporte ativador na forma de um sólido em particular. Em uma personificação, o material óxido sólido pode ser tratado com uma fonte de sulfato, denominada um agente sulfatante, uma fonte de íon cloreto, denominado um agente cloretante, uma fonte de íon

fluoreto, denominado um agente fluoridante, ou uma combinação dos mesmos, e calcinada para fornecer o óxido sólido ativador. Exemplos de suportes ativadores acídicos úteis podem incluir, por exemplo: brometo de alumínio; cloreto de alumínio; fluoreto de alumínio; sulfato de alumínio; brometo de sílica-alumínio, cloreto de sílica-alumínio; fluoreto de sílica-alumínio; sulfato de sílica-alumínio; brometo de sílica-zircônio; cloreto de sílica-zircônio; fluoreto de sílica-zircônio; sulfato de sílica-zircônio; cloreto de zinco-alumínio; triflato tratado de silica-alumínio; um argila de sustentação, tal como montmorilonita de sustentação, opcionalmente tratada com fluoreto, cloreto, ou sulfato; alumínio fosfatado, ou outros aluminofosfatos, opcionalmente tratados com sulfato, fluoreto, ou cloreto; ou qualquer combinação dos mesmos. Adicionalmente, qualquer dos suportes ativadores pode opcionalmente ser tratado com outro íon metálico, tipicamente a partir de um sal ou composto metálico, onde o íon metálico pode ser o mesmo que ou diferente de qualquer metal que componha o material óxido sólido.

O suporte ativador do óxido tratado pode incluir um fluoreto de óxido sólido na forma de um sólido particulado, logo uma fonte de íon fluoreto pode ser adicionada ao óxido por tratamento com um agente fluoridante. Por exemplo, o íon fluoreto pode ser adicionado ao óxido formando uma mistura do óxido no solvente adequado tal como álcool ou água, incluindo, por exemplo, álcoois tendo um para três álcoois de carbono. Tais álcoois podem ser escolhidos devido à sua volatilidade e baixa tensão de superfície. Exemplos de agentes fluoridantes que podem ser usados nas

presentes técnicas incluem ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônia (NH_4F), bifluoreto de amônia (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amônia (NH_4BF_4), silicofluoreto de amônia (hexafluorosilicato) ($(NH_4)_2SiF_6$), hexafluorofosfato de amônia (NH_4PF_6), ácido tetrafluorobórico (HBF_4), hexafluorotitanato de amônia $(NH_4)_2TiF_6$, hexafluorozirconato de amônia $(NH_4)_2ZrF_6$, análogos dos mesmos, e combinações dos mesmos. Um agente fluorídrico específico, bifluoreto de amônia NH_4HF_2, pode muitas vezes ser usado devido à sua facilidade de uso e pronta disponibilidade.

O óxido sólido pode ser tratado com um agente fluorídrico durante a etapa de calcinação. Qualquer agente fluorídrico capaz de conter extensamente o óxido sólido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Por exemplo, em adição àqueles agentes fluorídricos descritos anteriormente, podem ser usados agentes orgânicos fluorídricos voláteis. Tais agentes orgânicos fluorídricos voláteis que podem ser usados em personificações incluem, por exemplo, freons, perfluorohexano, perfluorobenzeno, fluorometano, trifluoroetanol, e combinações dos mesmos. Fluoreto de hidrogênio gasoso ou o próprio flúor podem também ser usados com o óxido sólido se forem fluoridados durante a calcinação. Um método conveniente de contatar o óxido sólido com o agente fluorídrico pode ser vaporizando um agente fluorídrico num fluxo de gás usado para fluidizar o óxido sólido durante a calcinação.

Similarmente, o óxido sólido quimicamente tratado pode incluir um óxido sólido cloridrado na forma de um sólido particulado, logo uma fonte de íon cloreto pode ser adicionada ao óxido por tratamento com um agente

cloridrante. O íon cloreto pode ser adicionado ao óxido por formação de uma mistura do óxido num solvente adequado. O óxido sólido pode também ser tratado com um agente cloridrante durante a etapa de calcinação. Qualquer agente cloridrante que possa ser capaz de servir como fonte de cloreto e contatar extensamente o óxido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Por exemplo, agentes orgânicos cloridrantes voláteis podem ser usados. Exemplos de tais agentes orgânicos cloridrantes voláteis incluem, por exemplo, certos freons, perclorobenzeno, clorometano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetanol, ou qualquer combinação dos mesmos. Cloreto de hidrogênio ou o próprio cloro podem também ser usados com o óxido sólido durante a calcinação. Um método conveniente de contatar o óxido com o agente cloridrante pode ser vaporizar um agente cloridrante num fluxo de gás usado para fluidizar o óxido sólido durante a calcinação.

e. Concentração de Ânions Removedores de Elétrons

Quando o suporte ativador inclui um óxido sólido quimicamente tratado incluindo um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, o ânion removedor de elétrons pode ser adicionado ao óxido sólido numa quantidade maior que cerca de 1% por peso de óxido sólido. O ânion removedor de elétrons pode ser adicionado ao óxido sólido numa quantidade maior que cerca de 2% por peso de óxido sólido, maior que cerca de 3% por peso de óxido sólido, maior que cerca de 5% por peso de óxido sólido, ou maior do que cerca de 7% por peso de óxido sólido.

A quantidade de íon removedor de elétrons, por exemplo íon fluoreto ou cloreto, presente antes da calcinação do

óxido sólido pode ser de cerca de 2 a cerca de 50% por peso, onde as porcentagens de peso são baseadas no peso do óxido sólido, por exemplo sílica-alumínio, antes da calcinação. A quantidade de íon removedor de elétrons, por exemplo íon fluoreto ou cloreto, presente antes da calcinação do óxido sólido pode ser de cerca de 3 até cerca 25% por peso ou cerca de 4 até cerca de 20% por peso. Alternativamente, o íon halida pode ser usado numa quantidade suficiente para depositar, após calcinação, de cerca de 0.1% até cerca de 50%, de cerca de 0.5% a cerca de 40%, ou de cerca de 1% a cerca de 30% por peso relativo de íon halida para o peso do óxido sólido. Se o íon fluoreto ou cloreto é adicionado durante a calcinação, tal como quando calcinado na presença de $CM3l_4$, podem ser tipicamente apenas níveis residuais, de íon fluoreto ou cloreto no óxido sólido antes da calcinação. Uma vez impregnado com halida, o óxido halidado pode ser seco por qualquer método. Tais métodos podem incluir, por exemplo, filtração por sucção seguida por evaporação, secagem sob vácuo, secagem por spray, e similares. Pode também ser possível para iniciar a etapa de calcinação imediatamente sem secar o óxido sólido impregnado.

A sílica-alumínio usada para preparar a sílica-alumínio tratada pode ter um volume poroso maior que cerca de 0.5 cm^3/g. Alternativamente, o volume poroso pode ser maior que cerca de 0.8 cm^3/g, ou maior que cerca de 1.0 cm^3/g. Adicionalmente, a sílica-alumínio pode ter uma área de superfície maior que cerca de 100 m^2/g, 250 m^2/g, ou 350 m^2/g. Geralmente, a sílica-alumínio das presentes técnicas pode ter um conteúdo de alumínio de cerca de 5 a cerca de

95%. Alternativamente, o conteúdo de alumínio da sílica-alumínio pode ser de cerca de 5 a cerca de 50%, ou de cerca de 8% a cerca de 30% alumínio por peso.

O óxido sólido sulfatado pode incluir sulfato e um componente óxido sólido tal como alumínio ou sílica-alumínio, na forma de um sólido particulado. Opcionalmente, o óxido sulfatado pode ser adicionalmente tratado com um íon metálico tal que o óxido sulfatado calcinado pode incluir um metal. Por exemplo, o óxido sólido sulfatado pode incluir sulfato e alumínio. O alumínio sulfatado pode ser formado por um processo onde o alumínio pode ser tratado com uma fonte de sulfato, incluindo, por exemplo, ácido sulfúrico ou um sal de sulfato tal como sulfato de amônia, sulfato de zinco, sulfato de alumínio, sulfato de níquel ou sulfato de cobre, entre outros. Esse processo pode ser executado por formação de uma mistura de alumínio num solvente adequado tal como álcool ou água, no qual a concentração desejada do agente sulfatante tenha sido adicionada. Solventes orgânicos adequados incluem, por exemplo, de um para três álcoois carbônicos devido à sua volatilidade e baixa tensão de superfície.

A quantidade de íon sulfato antes da calcinação pode ser de cerca de 1% a cerca de 50% por peso, de cerca de 2% a cerca de 30 % por peso, ou de cerca de 5% a cerca de 25% por peso, onde as porcentagens de peso são baseadas no peso do óxido sólido antes da calcinação. Uma vez impregnado com sulfato, o óxido sulfatado pode ser seco por qualquer método incluindo, mas não limitado a, filtração por sucção seguida por evaporação, secagem sobre vácuo, secagem por

spray, e similares, embora também possa ser possível iniciar a etapa de calcinação imediatamente.

Além de ser tratado com um componente removedor de elétrons tal como um íon halida ou sulfato, o óxido sólido inorgânico das presentes técnicas pode ser tratado com uma fonte metálica, incluindo sais metálicos ou compostos contendo metal. Esses compostos podem ser adicionados a ou impregnados no óxido sólido em forma de solução, e, subsequentemente convertidos para o metal suportado após calcinação. De acordo, o óxido sólido inorgânico pode adicionalmente incluir zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, platina, tungstênio, molibdênio, ou uma combinação dos mesmos. Por exemplo, o zinco pode ser usado para impregnar o óxido sólido porque fornece boa atividade catalisadora a baixo custo. O óxido sólido pode ser tratado com sais metálicos ou compostos contendo metal antes, após, ou ao mesmo tempo que o óxido sólido pode ser tratado com o ânion removedor de elétrons.

Adicionalmente, qualquer método de impregnação do material óxido sólido com o metal pode ser usado. O método pelo qual o óxido pode ser contatado com uma fonte metálica, tipicamente um sal ou composto contendo metal, pode incluir, por exemplo, gelificação, co-gelificação, impregnação de um composto em outro composto, e técnicas similares. A seguir a qualquer método de contato, a mistura contatada de óxido composto, ânion removedor de elétrons, e o íon metálico pode ser calcinada. Alternativamente, um material óxido sólido, uma fonte de ânion removedora de elétrons, e o sal metálico ou composto contendo metal pode ser contatado e calcinado simultaneamente.

O composto ansa-metaloceno pode ser contatado com um monômero de olefina e um co-catalisador de organoalumínio por um primeiro período de tempo antes de contatar esta mistura com um suporte ativador acídico. Assim que a mistura pré-contatada de metaloceno, o monômero, e um componente que fornece um ligante ativável para o metaloceno, por exemplo, um co-catalisador de organoalumínio, é contatado com o suporte ativador acídico, a composição pode ser nomeada mistura "pós-contatada". A mistura pós-contatada pode ser permitida permanecer em contato adicional por um segundo período de tempo antes de ser carregada no reator no qual o processo de polimerização será desempenhado.

Vários processos para preparar suportes ativadores de óxido sólido que podem ser usados nas presentes técnicas foram relatados. Por exemplo, as Patentes E.U.A N°s 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, e 6,548,441, descrevem tais métodos, cada um dos quais é aqui incorporado por referência, na sua totalidade.

3. Suportes Ativadores Com Íons Permutáveis e de Mineral em Camada

O suporte ativador das presentes técnicas pode incluir minerais de argila tendo cátions permutáveis e camadas com capacidade de expansão. Esses suportes ativadores incluem materiais com íons permutáveis, tais como, por exemplo, compostos ou minerais de silicato e aluminosilicato, sejam com estruturas em camada ou sem camada, e qualquer combinação dos mesmos. Suportes ativadores típicos de argila mineral incluem aluminosilicatos em camada tais

como argilas de suporte. Embora o termo "suporte" possa ser usado, não deve ser interpretado como um componente inerte de uma composição catalisadora, mas pode ser considerado um parte ativa da composição catalisadora, devido à sua associação íntima com o ansa-metaloceno e o componente que fornece um ligante ativável para o metaloceno, tal como um organoalumínio. Embora não se pretenda estar ligado à teoria, acredita-se que o suporte ativador com íons permutáveis pode servir como um reagente insolúvel que reage com o ansa-metaloceno e os componentes de organoalumínio para formar uma composição catalisadora usada para produzir o polímero. Quando o suporte ativador acídico incluir um suporte ativador de íons permutáveis, pode opcionalmente ser tratado com um ânion removedor de elétrons tais como aqueles discutidos acima, embora tipicamente o suporte ativador de íons permutáveis não é tratado com um ânion removedor de elétrons.

Os materiais argilosos das presentes técnicas podem englobar materiais ou no seu estado natural ou que tenham sido tratados com vários íons por umidade, troca iônica, ou suporte. O suporte ativador do material argiloso das presentes técnicas pode incluir argilas que tenham permutado íons com grandes cátions, incluindo cátions metálicos complexos polinucleares, com elevada carga. No entanto, os suportes ativadores do material argiloso das presentes técnicas também englobam argilas que tiveram íons permutados com sais simples, incluindo, mas não limitado a, sais de Al(III), Fe(II), Fe(III) e Zn(II) com ligantes tais como halida, acetato, sulfato, nitrato, ou nitrito.

O suporte ativador da argila das presentes técnicas

pode incluir argilas de suporte. O termo argilas de suporte pode ser usado para referir-se a materiais argilosos que tenham permutado íons com cátions metálicos complexos grandes, tipicamente polinucleares. Exemplos de tais íons incluem, por exemplo, íons Keggin que podem ter cargas tais como 7+, vários polioxometalatos, e outros grandes íons. Logo, o termo suporte se refere a uma simples reação de permuta na qual os cátions permutáveis de um material argiloso podem ser substituídos por grandes íons com elevada carga, tais como íons Keggin. Esses cátions poliméricos podem então ser imobilizados dentro das intercamadas da argila e quando calcinados são convertidos em "pilares" de óxido de metal, suportando efetivamente as camadas de argila com estruturas do tipo coluna. Logo, uma vez que a argila é seca e calcinada para produzir os pilares de suporte entre as camadas de argila, a estrutura em rede expandida pode ser mantida, melhorando a porosidade. Os poros resultantes podem variam em forma e tamanho como uma função do material de suporte e do material de argila de suporte usado. Exemplos de pilarização e argilas pilarizadas podem ser encontrados nas Patentes EUA N°s 4,452,910, 5,376,611 e 4,060,480, cada uma das quais é aqui incorporada em sua totalidade.

O processo de pilarização utiliza minerais argilosos tendo cátions permutáveis e camadas capazes de expansão. Qualquer argila pilarizada que consegue aumentar a polimerização de olefinas numa composição catalisadora das presentes técnicas pode ser usada. Por isso, os minerais argilosos adequados para pilarização podem incluir, por exemplo: alofanos; smectitas, incluindo smectitas

dioctahedrais (Al) e tri-octahedrais (Mg) e derivados das mesmas, tais como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, ou laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; argilas de camada mista; as argilas fibrosas tais como sepiolitas e atapulgitas (paligorsquitas); argilas em serpentina; ilita; laponita; saponita; ou qualquer combinação das mesmas. Numa materialização, o suporte ativador da argila pilarizada pode incluir bentonita ou montmorilonita, notando que o principal componente da bentonita é a montmorilonita.

Os suportes ativadores de íons permutáveis tais como argilas pilarizadas usadas para preparar a composição catalisadora das presentes técnicas podem ser combinados com outros materiais de suporte inorgânicos, incluindo, por exemplo, zeolitas, óxidos inorgânicos, óxidos inorgânicos fosfatados, e similares. Em materializações, os materiais de suporte típicos que podem ser usados a este respeito incluem, por exemplo, sílica, sílica-alumínio, alumínio, titânio, zircônio, magnésio, bório, fluoreto de alumínio, alumínio silado, tório, aluminofosfato, alumínio fosfato, zinco aluminiato, sílica fosfatada, alumínio fosfatado, sílica-titânio, sílica/titânio co-precipitada, fluoreto de alumínio/alumínio silada, e qualquer combinação ou mistura dos mesmos. A quantidade de composto ansa-metaloceno em relação ao suporte ativador de íons permutáveis usada para preparar a composição catalisadora das presentes técnicas pode ser de cerca de 0.1 wt% a cerca de 15 wt% do complexo ansa-metaloceno, baseado no peso do componente do suporte ativador (não baseado na mistura metaloceno-argila final),

ou de cerca de 1 wt% a cerca de 10 wt% de ansa-metaloceno.

A mistura de ansa-metaloceno e do suporte ativador da argila pode ser contatada e misturada por qualquer período de tempo suficiente para permitir uma interação profunda entre o ansa-metaloceno e o suporte ativador. Uma deposição suficiente do componente metaloceno na argila pode ser alcançada sem aquecer a mistura de argila e do complexo metaloceno. Por exemplo, o composto ansa-metaloceno e o material argiloso pode ser simplesmente misturado a um intervalo de temperatura da temperatura ambiente a cerca de 93,3°C de forma a obter a deposição do ansa-metaloceno no suporte ativador da argila. Alternativamente, o composto ansa-metaloceno e o material argiloso podem ser misturados de cerca de 37,78°C a cerca de 82,88°C de forma a obter a deposição do ansa-metaloceno no suporte ativador da argila.

As presentes técnicas englobam composições catalisadoras incluindo um suporte ativador acídico, o qual pode incluir um material em camada. O termo "mineral em camada" é usado aqui para descrever materiais tais como minerais argilosos, argilas de suporte, argilas com íons permutados, argilas exfoliadas, argilas exfoliadas gelificadas em outra matriz de óxido, minerais em camada misturados ou diluídos com outros materiais, e similares, ou qualquer combinação dos mesmos. Quando o suporte ativador acídico incluir um mineral em camada, pode ser opcionalmente tratado com um ânion removedor de elétrons tal como aqueles aqui apresentados, embora tipicamente o mineral em camada não possa ser tratado com um ânion removedor de elétrons. Por exemplo, o mineral argiloso pode ser usado como suporte ativador.

Os minerais argilosos geralmente incluem o grande grupo de minerais em camada finos e cristalinos tipo folha que são encontrados na natureza em sedimentos de grãos finos, rochas sedimentares e similares, e que constituem uma classe de minerais hidrosilicatos e aluminosilicatos com estruturas tipo folha e áreas de superfície muito grandes. Este termo pode também ser usado para descrever hidrosilicatos de magnésio com uma estrutura filosilicato. Exemplos de minerais argilosos que podem ser usados nas presentes técnicas incluem, por exemplo, alofanos; smectitas, incluindo dioctahedral (Al) e tri-octahedral (Mg) smectitas e derivados dos mesmos, tais como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, ou laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; argilas de camada mista; as argilas fibrosas, tais como sepiolitas e atapulgitas (paligorsquitas); uma argila em serpentina; ilita; laponita; saponita; ou qualquer combinação das mesmas. Muitos materiais argilosos comuns pertencem aos grupos de argilas quaolinita, montmorilonita, ou ilita.

Quando minerais em camada são usados como suportes ativadores ou ativadores do metaloceno, os minerais em camada podem ser calcinados antes do seu uso como ativadores. As temperaturas típicas de calcinação podem variar entre cerca de 100°C a cerca de 700°C, cerca de 150°C a cerca de 500°C, ou cerca de 200°C a cerca de 400°C.

4. Ativadores / Co-catalisadores do Organoaluminoxano

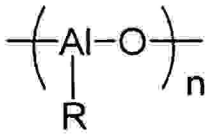
As presentes técnicas podem incluir composições catalisadoras que usam compostos de organoaluminoxano como ativadores e/ou co-catalisadores. A composição catalisadora

pode não requerer um suporte ativador acídico tal como um óxido sólido quimicamente tratado para enfraquecer as ligações entre o metal e os ligantes X^3 ou X^4 , visto que o organoaluminoxano pode desempenhar esta função, ou pode substituir os ligantes X^3 ou X^4 por espécies mais ativas. A composição catalisadora pode também não requerer um composto organoalumínio. Logo, qualquer composto ansa-metaloceno apresentado aqui pode ser combinado com qualquer dos aluminoxanos apresentados aqui, ou qualquer combinação de aluminoxanos apresentada aqui, para formar as composições catalisadoras das presentes técnicas. Adicionalmente, qualquer composto ansa-metaloceno apresentado aqui pode ser combinado com qualquer aluminoxano ou combinação de aluminoxanos, e opcionalmente um suporte ativador tal como, por exemplo, um material em camada, um suporte ativador de troca de íons, um composto organoboro ou um composto organoborato, para formar a composição catalisadora das presentes técnicas.

Os aluminoxanos podem ser referidos como poli(hidrocarbilalumínio óxidos) ou organoaluminoxanos. Os outros componentes catalisadores podem ser contatados com o aluminoxano em um solvente composto de hidrocarbono saturado, embora qualquer solvente que seja substancialmente inerte para os reagentes, intermediários, e os produtos da etapa de ativação podem ser usados. A composição catalisadora formada dessa forma pode ser recolhida por qualquer método incluindo, mas não limitado, a filtração, ou uma composição catalisadora pode ser introduzida num reator de polimerização sem ser isolada.

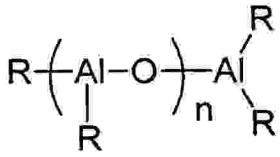
O composto aluminoxano das presentes técnicas pode ser

um composto alumínio oligomérico, onde o composto aluminoxano pode incluir estruturas lineares, cíclicas ou em caixas, ou misturas das três. Os compostos aluminoxano cíclicos possuem a fórmula:



; onde

R pode ser um alquil linear ou ramificado tendo de 1 a 10 átomos de carbono, e n pode ser um integral de 3 a cerca de 10 e pode ser englobado pelas presentes técnicas. A parte $(AlRO)_n$ mostrada aqui também constitui a unidade repetente num aluminoxano linear. Logo, os aluminoxanos lineares têm a fórmula:



; onde

R pode ser um alquil linear ou ramificado tendo de 1 a 10 átomos de carbono, e n pode ser um integral de 1 a cerca de 50, e são também englobados pelas técnicas.

Adicionalmente, os aluminoxanos úteis podem também ter estruturas em caixa da fórmula $R^t_{5m+\alpha}R^b_{m-\alpha}Al_{4m}O_{3m}$, onde m pode ser 3 ou 4 e α é igual a $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$. Nessa estrutura $n_{Al(3)}$ é o número de três átomos de alumínio coordenados, $n_{O(2)}$ é o número de dois átomos de oxigênio coordenados, e $n_{O(4)}$ é o número de 4 átomos de oxigênio coordenados. R^t representa um grupo alquil terminal e R^b representa um grupo ponte alquil, cada um dos quais podendo ter 1 a 10 átomos de carbono.

Logo, os aluminoxanos podem ser representados geralmente por fórmulas tais como $(R\text{-}Al\text{-}O)_n$, $R(R\text{-}Al\text{-}O)_nAlR_2$,

e similares, onde o grupo R pode ser um C_1-C_6 alquil linear ou ramificado tal como metil, etil, propil, butil, pentil, ou hexil, e n pode representar um integral de 1 a cerca de 50. Os compostos aluminoxano das presentes técnicas podem incluir, por exemplo, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, iso-pentil-aluminoxano, neopentilaluminoxano, ou combinações dos mesmos.

Enquanto os organoaluminoxanos com diferentes tipos de grupos estão englobados pelas presentes técnicas, metilaluminoxano (MAO), etilaluminoxano, ou isobutilaluminoxano podem também ser usados como co-catalisadores nas composições das presentes técnicas. Esses aluminoxanos podem ser preparados a partir de trimetilalumínio, trietilalumínio, ou triisobutilalumínio, respectivamente, e podem ser referidos como poli(metilalumínio óxido), poli(etilalumínio óxido), e poli(isobutilalumínio óxido), respectivamente. Também está dentro do escopo das técnicas atuais usar um aluminoxano em combinação com um trialquilalumínio, tal como revelado na Patente E.U.A N° 4,794,096, que é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

As presentes técnicas englobam muitos valores de n nas fórmulas de aluminoxano $(R\text{-}Al\text{-}O)_n$ e $R(R\text{-}Al\text{-}O)_nAlR_2$. Em aluminoxanos exemplares, n pode ser pelo menos cerca de 3. No entanto, dependendo de como o organoaluminoxano pode ser preparado, armazenado, e usado, o valor de n pode ser

variável dentro de uma única amostra de aluminoxano, e tais combinações de organoaluminoxanos estão englobadas pelos métodos e composições das presentes técnicas.

Em materializações das presentes técnicas que incluem o aluminoxano opcional, a razão molar do alumínio no aluminoxano para o metaloceno na composição pode ser de cerca de 1:10 a cerca de 100,000:1, ou de cerca de 5:1 a cerca de 15,000:1. A quantidade de aluminoxano opcional adicionada à zona de polimerização pode ser uma quantidade dentro de um intervalo de cerca de 0.01 mg/L a cerca de 1000 mg/L, de cerca de 0.1 mg/L a cerca de 100 mg/L, ou de cerca de 1 mg/L a cerca de 50 mg/L.

Os organoaluminoxanos podem ser preparados por vários procedimentos os quais estão disponíveis. Exemplos de preparações de organoaluminoxanos são reveladas na Patente E.U.A. N°s 3,242,099 e 4,808,561, cada uma das quais é aqui incorporada por referência, na sua totalidade. Um exemplo de como um aluminoxano pode ser preparado é o seguinte. A água pode ser dissolvida num solvente orgânico inerte e então reagida com um composto alquilalumínio tal como AlR_3 para formar o composto organoaluminoxano desejado. Embora não se pretenda que seja regido por esta afirmação, acredita-se que esse método sintético podem render uma mistura de espécies lineares e cíclicas $(R\text{-}Al\text{-}O)_n$ de aluminoxano, ambas as quais são englobadas pelas presentes técnicas. Alternativamente, os organoaluminoxanos podem ser preparados reagindo um composto alquilalumínio tal como AlR_3 com um sal hidratado, tal como sulfato de cobre hidratado, num solvente orgânico inerte.

5. Ativadores / Co-catalisadores de Organoboro e

Organoborato

As presentes técnicas também englobam composições catalisadoras que usam compostos de organoboro ou organoborato compostos como ativadores e/ou co-catalisadores. Qualquer composto ansa-metaloceno aqui apresentado pode ser combinado com qualquer dos co-catalisadores de organoboro ou organoborato apresentados aqui, ou qualquer combinação de co-catalalisadores de organoboro ou organoborato apresentada aqui. Essa composição pode incluir um componente que fornece um ligante ativável tal como um ligante alquil ou hidreto ao metaloceno, quando o composto metaloceno não incluir já tal ligante, tal como um composto organoalumínio. Adicionalmente, qualquer composto ansa-metaloceno apresentado aqui pode ser combinado com: qualquer co-catalisador de organoboro ou organoborato; um composto organoalumínio; opcionalmente, um aluminoxano; e opcionalmente, um suporte ativador, para formar a composição catalisadora das presentes técnicas.

O termo composto "organoboro" pode ser usado para se referir a um composto boro neutro, sais de borato, ou combinações dos mesmos. Por exemplo, os compostos de organoboro em várias materializações podem ser um composto fluoroorgano, um composto fluoroorgano borato, ou uma combinação dos mesmos. Qualquer composto fluoroorgano boro ou fluoroorgano borato pode ser utilizado. O termo fluoroorgano boro tem o seu significado habitual para referir compostos neutros da forma BI_3. O termo composto fluoroorgano borato também tem o seu significado habitual para referir aos sais monoaniônicos de um composto

fluoroorgano boro da forma $[cátion]^+[BI_4]^-$, onde I representa um grupo orgânico fluorinado. Para conveniência, compostos fluoroorgano boro e fluoroorgano borato podem ser referidos coletivamente como compostos de organoboro, ou por qualquer nome conforme o contexto requeira.

Compostos fluoroorgano borato que podem ser usados como co-catalisadores nas presentes técnicas incluem, por exemplo, arilboratos fluorinados tais como, N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbênio tetraquis(pentafluorofenil)borato, lítio tetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbênio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)-fenil]borato, e similares, incluindo misturas dos mesmos. Exemplos de compostos fluoroorgano boro que podem ser usados como co-catalisadores nas presentes técnicas incluem, por exemplo, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, e similares, incluindo misturas dos mesmos.

Embora não se pretenda que seja ligado pela seguinte teoria, esses exemplos de compostos fluoroorgano borato e fluoroorgano boro, e compostos relacionados, pensa-se que formem ânions "de fraca coordenação" que quando combinados com compostos organometálicos, conforme revelado na Patente E.U.A 5,919,983, que é aqui incluída por referência na sua totalidade.

Geralmente, qualquer quantidade de composto organoboro pode ser utilizada nas presentes técnicas. Em algumas materializações, a razão molar do composto organoboro para

o composto metaloceno numa composição pode ser de cerca de 0.1:1 para cerca de 10:1, ou de cerca de 0.5 mole para cerca de 10 moles de composto boro por mole de composto metaloceno. Em materializações, a quantidade de composto fluororgano boro ou fluororgano borato usada como co-catalisador para o metaloceno pode variar entre cerca de 0.8 mole a cerca de 5 moles de composto boro por mole de composto metaloceno.

6. Ativadores / Co-catalisadores do Composto Iônico Ionizante

As materializações das presentes técnicas podem incluir a composição catalisadora como apresentada aqui, incluindo um composto iônico ionizante opcional como ativador e/ou co-catalisador em adição aos outros componentes. Exemplos de composto iônico ionizante são revelados nas Patentes E.U.A 5,576,259 e 5,807,938 as quais são aqui incorporadas por referência na sua totalidade.

Um composto iônico ionizante é um composto iônico que pode funcionar para aumentar a atividade da composição catalisadora. Embora não se pretenda estar ligado à teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante pode ser capaz de reagir com o composto metaloceno e converter o metaloceno num composto metaloceno catiônico. Novamente, embora não se pretenda estar ligado à teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante pode funcionar como um composto ionizante extraindo completa ou parcialmente um ligante aniônico ligando, possivelmente um ligante não-η^5-alcadienil, tal como X^3 ou X^4, a partir do metaloceno. No entanto, o composto iônico ionizante é um ativador independentemente de ionizar o metaloceno, abstrair um

ligante X^3 ou X^4 de forma a formar um par iônico, enfraquecer a ligação metal-(X^3) ou metal-(X^4) no metaloceno, coordenar simplesmente para um ligante X^3 ou X^4, ou seguir quaisquer outros mecanismos pelos quais a ativação possa ocorrer. Adicionalmente, não é necessário que o composto iônico ionizante ative apenas o metaloceno. A função de ativação do composto iônico ionizante pode ser evidente na atividade aumentada da composição catalisadora como um todo, quando comparada com a composição catalisadora contendo a composição catalisadora que não inclui qualquer composto iônico ionizante.

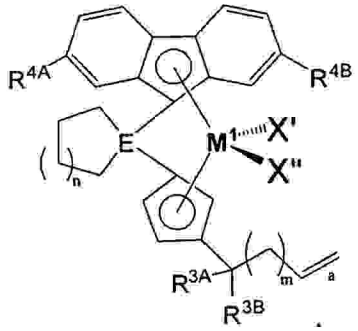
Exemplos de compostos iônicos ionizantes podem incluir, por exemplo, compostos tais como: tri(n-butil)amônia tetraquis(p-tolil)borato, tri(n-butil)amônia tetraquis(m-tolil)borato, tri(n-butil)amônia tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amônia tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amônia tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tri(n-butil)amônia tetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilínio tetraquis(p-tolil)borato, N,N-dimetilanilínio tetraquis(m-tolil)borato, N,N-dimetilanilínio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilínio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilínio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, N,N-dimetilanilínio tetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbênio tetraquis(p-tolil)borato, trifenilcarbênio tetraquis(m-tolil)borato, trifenilcarbênio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, trifenilcarbênio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, trifenilcarbênio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbênio

tetraquis(pentafluorofenil)borato, tropílio tetraquis(p-tolil)borato, tropílio tetraquis(m-tolil)borato, tropílio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, tropílio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, tropílio tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tropílio tetraquis(pentafluorofenil)borato, lítio tetraquis(pentafluorofenil)borato, lítio tetraquis(fenil)borato, lítio tetraquis(p-tolil)borato, lítio tetraquis(m-tolil)borato, lítio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, lítio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, lítio tetrafluoroborato, sódio tetraquis(pentafluorofenil)borato, sódio tetraquis(fenil)borato, sódio tetraquis(p-tolil)borato, sódio tetraquis(m-tolil)borato, sódio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, sódio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, sódio tetrafluoroborato, potássio tetraquis-(pentafluorofenil)borato, potássio tetraquis(fenil)borato, potássio tetraquis(p-tolil)borato, potássio tetraquis(m-tolil)borato, potássio tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato, potássio tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato, potássio tetrafluoroborato, trifenilcarbênio tetraquis(p-tolil)aluminato, trifenilcarbênio tetraquis(m-tolil)-aluminato, trifenilcarbênio tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato, trifenilcarbênio tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato, trifenilcarbênio tetraquis-(pentafluorofenil)aluminato, tropílio tetraquis(p-tolil)aluminato, tropílio tetraquis(m-tolil)aluminato, tropílio tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato, tropílio tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato, tropílio tetraquis(pentafluorofenil)aluminato, lítio

tetraquis(pentafluorofenil)aluminato, lítio tetraquis-(fenil)aluminato, lítio tetraquis(p-tolil)aluminato, lítio tetraquis(m-tolil)aluminato, lítio tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato, lítio tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato, lítio tetrafluoroaluminato, sódio tetraquis(pentafluorofenil)aluminato, sódio tetraquis(fenil)aluminato, sódio tetraquis(p-tolil)-aluminato, sódio tetraquis(m-tolil)aluminato, sódio tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato, sódio tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato, sódio tetrafluoroaluminato, potássio tetraquis(pentafluorofenil)aluminato, potássio tetraquis(fenil)aluminato, potássio tetraquis(p-tolil)aluminato, potássio tetraquis(m-tolil)aluminato, potássio tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato, potássio tetraquis (3,5-dimetilfenil)aluminato, tetrafluoroaluminato de potássio, trifenilcarbênio tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato, prata tetraquis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanolato)aluminato, ou prata tetraquis(perfluoro-t-butoxi)aluminato, ou qualquer combinação dos mesmos.

D. Exemplos Não Limitantes de Uma Composição Catalisadora

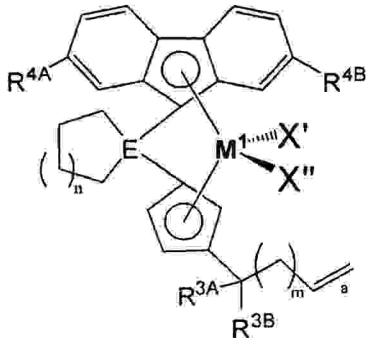
Composições catalisadoras exemplificativas das presentes técnicas podem incluir as composições descritas abaixo. Em materializações, por exemplo, a composição catalisadora pode incluir, ou a composição catalisadora pode incluir o produto de contato de, um ansa-metaloceno, um composto organoalumínio, e um suporte ativador. O ansa-metaloceno pode incluir compostos tendo a fórmula geral:



Nessa fórmula, M^1 pode ser zircônio ou háfnio e X' e X'' pode ser independentemente F, Cl, Br, ou I. E pode ser C ou Si e n pode ser um integral de 1 a 3 inclusive. R^{3A} e R^{3B} pode ser independentemente um grupo hidrocarbil ou um grupo trihidrocarbilsilil, qualquer um dos quais pode ter até 20 átomos de carbono, ou pode ser hidrogênio. O subscrito 'm' pode ser um integral que pode variar entre 0 a 10, inclusive. R^{4A} e R^{4B} pode ser independentemente um grupo hidrocarbil podendo ter até 12 átomos carbono, ou pode ser hidrogênio. A ligação 'a' pode ser uma ligação simples ou dupla. O composto organoalumínio pode ser, por exemplo, trimetilalumínio, trietilalumínio, tripropilalumínio, tributilalumínio, triisobutilalumínio, trihexilalumínio, triisohexilalumínio, trioctilalumínio, dietilalumínio etóxido, diisobutilalumínio hidrido, dietilalumínio cloreto, ou qualquer combinação dos mesmos. Nessa materialização, o suporte ativador pode ser um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, onde o óxido sólido pode ser, por exemplo, sílica, alumínio, sílica-alumínio, aluminofosfato, alumínio fosfato, zinco aluminato, heteropolitungstatos, titânio, zircônio, magnesia, boria, óxido de zinco, óxidos misturados dos mesmos, ou qualquer combinação dos mesmos. O ânion removedor de elétrons pode ser, por exemplo, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fosfato, triflato, bisulfato,

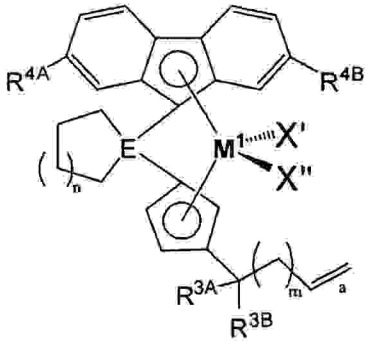
sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, substituído ou não substituído alcanosulfonato, substituído ou não substituído arenosulfonato, substituído ou não substituído alquilsulfato, ou qualquer combinação dos mesmos.

Nas materializações described acima, o ansa-metaloceno pode ser um composto tendo a fórmula geral:



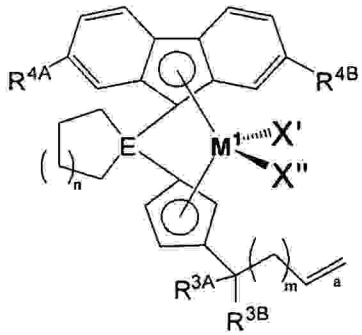
Nessa fórmula, M^1 pode ser zircônio ou háfnio, e X' e X'' pode ser independentemente F, Cl, Br, ou I. E pode ser C ou Si e 'n' pode ser um integral de 1 a 3, inclusive. R^{3A} e R^{3B} pode ser independentemente H, metil, etil, propil, allil, benzil, butil, pentil, hexil, ou trimetilsilil, e 'm' pode ser um integral de 1 a 6, inclusive. R^{4A} e R^{4B} pode ser independentemente um grupo hidrocarbil tendo até 6 átomos de carbono, ou hidrogênio. A ligação 'a' é uma ligação simples ou dupla.

Nas materializações descritas acima, o ansa-metaloceno pode ser um composto tendo a fórmula geral:



Nessa fórmula, M^1 pode ser zircônio ou háfnio, e X' e X'' podem ser independentemente F, Cl, Br, ou I. E pode ser C ou Si e 'n' pode ser 1 ou 2. R^{3A} e R^{3B} pode ser independentemente H ou metil, e 'm' pode ser 1 ou 2. R^{4A} e R^{4B} podem ser independentemente H ou t-butil. A ligação 'a' é uma ligação simples ou dupla.

Nas materializações descritas acima, o ansa-metaloceno das presentes técnicas pode ser um composto tendo a fórmula:



Nessa fórmula, M^1 pode ser zircônio ou háfnio, e X' e X'' podem ser independentemente H, BH_4, metil, fenil, benzil, neopentil, trimetilsililmetil, CH_2CMe_2Ph; CH_2SiMe_2Ph; $CH_2CMe_2CH_2Ph$; ou $CH_2SiMe_2CH_2Ph$. E pode ser C ou Si e n pode ser um integral de 1 a 3, inclusive. R^{3A} e R^{3B} podem ser independentemente um grupo hidrocarbil ou um grupo trihidrocarbilsilil, qualquer um dos quais tendo até 20 átomos de carbono, ou hidrogênio, e n pode ser um integral entre 0 a 10, inclusive. R^{4A} e R^{4B} podem ser independentemente um grupo hidrocarbil tendo até 12 átomos de carbono, ou hidrogênio. A ligação 'a' é uma ligação simples ou dupla. Em outras versões das materializações descritas acima, o ansa-metaloceno pode incluir compostos (I-1) ou (I-2), como mostrado na FIG.1, ou qualquer combinação dos mesmos.

Em outras materializações, a composição catalisadora pode incluir, ou a composição catalisadora pode incluir o produto de contato de, um ansa-metaloceno, um composto organoalumínio, e um suporte ativador. Nessa materialização o ansa-metaloceno pode incluir compostos (I-1) ou (I-2), como mostrado na FIG.1, ou qualquer combinação dos mesmos. O composto organoalumínio pode incluir trietilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, ou qualquer combinação dos mesmos. O suporte ativador pode incluir um óxido sólido sulfatado.

Ainda em outras materializações, a composição catalisadora pode incluir, ou a composição catalisadora pode incluir o produto de contato de, um ansa-metaloceno, um composto organoalumínio, e um suporte ativador. Nessas materializações o ansa-metaloceno pode incluir compostos (I-1) ou (I-2), como mostrado na FIG.1, ou qualquer combinação dos mesmos. O composto organoalumínio pode incluir trietilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, ou qualquer combinação dos mesmos. O suporte ativador pode incluir alumínio sulfatado.

Ainda em outras materializações, a composição catalisadora pode incluir, ou a composição catalisadora pode incluir o produto de contato de, um ansa-metaloceno pré-contatado, um composto organoalumínio pré-contatado, uma olefina pré-contatada, e um suporte ativador pós-contatado, onde cada do ansa-metaloceno, o composto organoalumínio, a olefina, e o suporte ativador podem ser conforme apresentados aqui.

Adicionalmente, as materializações das presentes técnicas fornecem uma composição catalisadora que inclui o

produto de contato de um composto ansa-metaloceno firmemente apoiado contendo um grupo ponte cíclico anexado a ambos os ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil, e um reagente que pode funcionar para converter o metaloceno num catalisador ativo que pode ser diferente da combinação do suporte ativador do óxido sólido e do composto organoalumínio apresentado aqui. Logo, numa materialização, a composição catalisadora ativa pode ser formada ativando o metaloceno, o que pode incluir converter o composto metaloceno para a sua forma catiônica e fornecendo a ele um ligante hidrocarbil (por exemplo, alquilação) antes, após, ou durante a sua conversão para um cátion que pode iniciar a polimerização da olefina. O reagente que pode converter o metaloceno num catalisador ativo pode incluir um componente que fornece um ligante ativável tal como um alquil para o metaloceno, quando o composto metaloceno não incluir já tal ligante, e um componente ativador, como fornecido aqui. Em algumas instâncias, ambas as funções podem ser obtidas com um componente, por exemplo, um organoaluminoxano. Em outras instâncias, essas duas funções podem ser fornecidas por dois componentes separados, tais como um composto organoalumínio que pode fornecer um ligante alquil ativável para o metaloceno, e outro componente que pode fornecer uma função ativadora.

O ativador e/ou agente de alquilação para o composto ansa-metaloceno pode ser um organoaluminoxano, tal como, por exemplo, metilaluminoxano ou isobutilaluminoxano. Alternativamente, o ativador pode ser um composto acídico de Lewis organoboro capaz de abstrair um ligante aniônico

do metaloceno, tal como, por exemplo, tris(pentafluorofenil)boro ou trifenilcarbênio tetraquis(pentafluorofenil)borato, que podem ser usados em combinação com um agente alquilante tal como um composto organoalumínio.

Adicionalmente, um composto ansa-metaloceno dialquilado firmemente apoiado como apresentado aqui pode ser reagido como um ativador borato acídico de Brønsted tal como, tri(n-butil)amônia tetraquis(p-tolil)borato ou N,N-dimetilanilínio tetraquis(pentafluorofenil)borato para remover um ligante alquil para formar um cátion metaloceno alquilado. Alternativamente, o composto ansa-metaloceno dialquilado firmemente apoiado pode ser reagido com um ativador borato acídico de Lewis tal como trifenilcarbênio tetraquis(pentafluorofenil)borato para remover um ligante alquil para formar um cátion metaloceno alquilado. Logo, embora não se pretenda estar ligado à teoria, acredita-se que o catalisador ativo pode incluir um cátion metaloceno alquilado, e qualquer número de reações alternativas podem ser usadas para gerar tal catalisador.

As presentes técnicas podem incluir uma composição catalisadora que contém um produto de contato de um ansa-metaloceno firmemente apoiado o qual inclui um ligante hidrocarbil que pode iniciar a polimerização da olefina e um suporte ativador do óxido sólido, sem necessidade de adição de um composto organoalumínio. O composto ansa-metaloceno pode incluir um grupo alquil pendente anexado a um ligante do tipo η^5-ciclopentadienil, e um ligante hidrocarbil que pode iniciar a polimerização da olefina. Um composto organoalumínio pode não ser necessário para

alquilar esse tipo de ansa-metaloceno "pré-alquilado" porque já inclui um ligante hidrocarbil que pode iniciar a polimerização da olefina.

E. O Monômero Olefina

Nas presentes técnicas, vários reagentes não saturados podem ser úteis em processos de polimerização com composição e processos catalisadores. Tais reagentes incluem compostos olefina tendo cerca de 2 a 30 átomos de carbono por molécula e tendo uma dupla ligação olefínica. As presentes técnicas englobam processos de homopolimerização processos usando uma única olefina tal como etileno ou propileno, assim como reações de copolimerização com dois ou mais compostos olefínicos diferentes. Por exemplo, numa reação de copolimerização com etileno, os copolímeros podem incluir uma grande quantidade de etileno (>50 mole porcento) e uma quantidade menor de co-monômero <50 mole por cento. Os comonômeros que podem ser copolimerizados com etileno podem ter de 3 a 20 átomos de carbono na sua cadeia molecular.

As olefinas que podem ser usadas como monômero ou co-monômero nas presentes técnicas incluem olefinas acíclicas cíclicas, policíclicas, terminais (α), internas, lineares, ramificadas, substituídas, não substituídas, funcionalizadas, e não funcionalizadas. Por exemplo, os compostos que podem ser polimerizados com os catalisadores das presentes técnicas incluem 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, os quatro nonenos

normais, os cinco decenos normais, ou qualquer combinação dos mesmos. Adicionalmente, olefinas cíclicas e bicíclicas, incluindo, por exemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, e similares, pode também ser polimerizadas como descrito acima.

A quantidade de co-monômero introduzida numa zona de reator para produzir um co-polímero pode ser de cerca de 0.001 a cerca de 99 peso porcentual de co-monômero baseado no peso total do monômero e co-monômero, geralmente de cerca de 0.01 a cerca de 50 peso porcentual. Em outras materializações, a quantidade de co-monômero introduzida numa zona de reator pode ser de cerca de 0.01 a cerca de 10 peso porcentual de co-monômero ou de cerca de 0.1 a cerca de 5 peso porcentual do co-monômero. Alternativamente, pode ser usada uma quantidade suficiente que forneça as concentrações acima descritas, por peso, do co-polímero produzido.

Embora não se pretenda estar ligado à teoria, acredita-se que o impedimento estérico pode impedir ou desacelerar o processo de polimerização se forem usados como reagentes olefinas ramificadas, substituídas, ou funcionalizadas. No entanto, se as porções ramificadas e/ou cíclicas da olefina forem de alguma forma removidas da dupla ligação carbono-carbono não se espera que impeçam a reação tanto como outros substituintes mais próximos.

Numa materialização exemplificativa, um reagente para uma composição catalisadora das presentes técnicas pode ser etileno, por isso a polimerização pode ser homopolimerização ou copolimerização com uma olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, linear, ramificada,

substituída, ou não substituída diferente. Adicionalmente, uma composições catalisadoras das presentes técnicas pode ser usada na polimerização de compostos diolefina, incluindo por exemplo, compostos tais como 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, e 1,5-hexadieno.

II. Preparação de uma composição catalisadora

As presentes técnicas englobam a composição catalisadora e um método que inclui contatar um composto ansa-metaloceno firmemente apoiado, um ativador, e opcionalmente um composto organoalumínio, como apresentado aqui. O método apresentado aqui engloba quaisquer séries de etapas de contato que permitam contatar cada um dos componentes incluindo qualquer ordem de contato de componentes ou misturas de componentes. Embora não pretendam ser limitantes, exemplos de etapas de contato podem ser exemplificadas usando um suporte ativador de óxido sólido tratado e um co-catalisador organoalumínio. Estas etapas podem englobar qualquer número de etapas de pré-contato e pós-contato, e podem adicionalmente englobar usando um monômero de olefina como componente de contato em qualquer dessas etapas. Exemplos de métodos para preparar uma composição catalisadora das presentes técnicas são discutidos abaixo.

A. Pré-contatar uma composição catalisadora com uma Olefina

Pré-contatar uma composição catalisadora, ou um componente de uma composição catalisadora, com um monômero olefínico antes de adicionar uma composição catalisadora a um reator pode aumentar a produtividade do polímero quando comparado com a mesma composição catalisadora que pode ser

preparada sem a etapa de pré-contato. A atividade aumentada da composição catalisadora das presentes técnicas pode ser usada para homopolimerização de um monômero de α-olefina tal como etileno ou co-polimerização de uma α-olefina e um co-monômero. No entanto, não é necessária uma etapa de pré-contato nas composições catalisadoras das presentes técnicas.

Em algumas materializações das presentes técnicas, o ansa-metaloceno pode ser pré-contatado com um monômero olefínico, embora não necessariamente o monômero da olefina a ser polimerizado, e um organoalumínio co-catalisador para um primeiro período de tempo. Esta mistura pré-contatada pode então ser contatada com o suporte ativador do óxido sólido. Por exemplo, um primeiro período de tempo para contato, o tempo de pré-contato, entre o ansa-metaloceno, o monômero olefínico, e o co-catalisador organoalumínio pode variar em tempo entre 1 minuto e cerca de 24 horas, entre 0.1 hora a cerca de 1 hora, ou de cerca de 10 minutos a cerca de 30 minutos.

Assim que a mistura pré-contatada do ansa-metaloceno, monômero de olefina, e co-catalisador do organoalumínio são contatados com o ativador óxido sólido, esta composição (incluindo adicionalmente o óxido sólido ativador) pode ser nomeada mistura pós-contatada. A mistura pós-contatada pode permanecer em contato por um segundo período de tempo, o tempo de pós-contato, antes de ser usada num processo de polimerização. Isto pode fornecer aumentos na atividade numa forma similar para pré-contatar a composição catalisadora. Os tempos de pós-contato entre o suporte ativador do óxido sólido e a mistura pré-contatada podem

variar entre 1 minuto a cerca de 24 horas, entre 0.1 horas a cerca de 1 hora, ou de cerca de 10 minutos a cerca de 30 minutos.

Os vários componentes catalisadores (por exemplo, ansa-metaloceno, suporte ativador, co-catalisador organoalumínio, e opcionalmente um hidrocarboneto insaturado) podem ser contatados num reator de polimerização simultaneamente, enquanto a reação de polimerização está em curso. Alternativamente, quaisquer dois ou mais desses componentes catalisadores podem ser pré-contatados num recipiente ou tubo antes da sua entrada na zona de reação. Esta etapa de pré-contato pode ser um processo contínuo, no qual o produto pré-contatado pode ser alimentado continuamente para o reator, ou pode ser um processo em etapas ou em lotes no qual um lote de produto pré-contatado pode ser adicionado para fazer uma composição catalisadora. Esta etapa de pré-contato pode ser conduzida durante um período de tempo que pode variar entre alguns segundos e vários dias, ou mais. Por exemplo, a etapa contínua de pré-contato pode durar cerca de 1 segundo a cerca de 1 hora, de cerca de 10 segundos a cerca de 45 minutos, ou de cerca de 1 minuto a cerca de 30 minutos.

B. Múltiplas Etapas de Pré-contato

Alternativamente, o processo de pré-contato pode ser desempenhado em múltiplas etapas, ao invés de em uma única etapa, na qual várias misturas são preparadas, cada uma incluindo um diferente conjunto de componentes catalisadores. Por exemplo, pelo menos dois componentes catalisadores podem ser contatados formando uma primeira mistura, seguido pelo contato da primeira mistura com outro

componente catalisador formando uma segunda mistura, e assim sucessivamente.

Múltiplas etapas de pré-contato podem ser desempenhadas num único recipiente ou em vários recipientes. Adicionalmente, múltiplas etapas de pré-contato podem ser desempenhadas em série (sequencialmente), em paralelo, ou uma combinação destas. Por exemplo, a primeira mistura de dois componentes catalisadores pode ser formada num primeiro recipiente, a segunda mistura incluindo a primeira mistura mais um componente catalisador adicional pode ser formada no primeiro recipiente ou num segundo recipiente, o qual pode ser colocado num fluxo abaixo do primeiro recipiente.

Um ou mais dos componentes catalisadores podem ser divididos e usados em diferentes tratamentos de pré-contato. Por exemplo, parte de um componente catalisador pode ser alimentado num primeiro recipiente de pré-contato para pré-contato com outro componente catalisador, enquanto o remanescente do mesmo componente catalisador pode ser alimentado num segundo recipiente de pré-contato para pré-contato com outro componente catalisador, ou pode ser alimentado diretamente no reator, ou uma combinação dos mesmos. O pré-contato pode ser desempenhado em qualquer equipamento adequado, tais como tanques, tanques de mistura e agitação, vários dispositivos de mistura estáticos, um tubo, um frasco, um recipiente de qualquer tipo, ou qualquer combinação dos mesmos. Por exemplo, a composição catalisadora das presentes técnicas pode ser preparada contatando 1-hexeno, triisobutilalumínio ou tri-n-butilalumínio, e um ansa-metaloceno durante pelo menos 30

minutos, seguido pelo contato da misutra pré-contatada com o suporte ativador do alumínio sulfatado durante pelo menos 10 minutos até uma hora para formar o catalisador ativo.

A mistura pós-contatada pode ser aquecida a uma temperatura e durante um tempo suficiente para permitir adsorção, impregnação, ou interação da mistura pré-contatada e o suporte ativador do óxido sólido, de tal forma que a porção dos componentes da mistura pré-contatada possa ser imobilizada, adsorvida ou depositada. Por exemplo, a mistura pós-contatada pode ser aquecida entre -17,78°C a cerca de 65,55°C, ou entre cerca de 4,44°C a cerca de 35°C. Nem a etapa de pré-contato nem a etapa de pós-contato são necessárias para as presentes técnicas.

C. Taxas de Composição para Composições Catalisadoras

Em materializações das presentes técnicas, a razão molar do composto ansa-metaloceno para o composto organoalumínio pode ser de cerca de 1:1 a cerca de 1:10,000 (por exemplo, cerca de 1:2, 1:5, 1:20, 1:50, 1:200, 1:500, 1:2000, 1:5000, 1:8000, etc.), de cerca de 1:1 a cerca de 1:1,000, ou de cerca de 1:1 a cerca de 1:100. Essas razões molares refletem a razão do composto ansa-metaloceno para a quantidade total de composto organoalumínio na mistura pré-contatada e na mistura pós-contatada, em combinação.

Quando uma etapa de pré-contato é usada, a razão molar de um monômero de olefina para o composto ansa-metaloceno na mistura pré-contatada pode ser de cerca de 1:10 a cerca de 100,000:1 (p. ex., 1:10, 1:5, 1:1, 5:1, 5000:1, 10,000:1, 50,000:1, etc.), ou de cerca de 10:1 a cerca de 1,000:1. A razão de peso do ativador do óxido sólido para o

composto organoalumínio pode variar entre 1:5 a cerca de 1,000:1, de cerca de 1:3 a cerca de 100:1, ou de cerca de 1:1 a cerca de 50:1. A razão de peso do composto ansa-metaloceno para o suporte ativador do óxido sólido pode ser de cerca de 1:1 a cerca de 1:1,000,000 (por exemplo, 1:2, 1:10, 1:5,000, 1:100,000, etc.), de cerca de 1:10 a cerca de 1:100,000, ou de cerca de 1:20 a cerca de 1:1000.

D. Exemplos de Processos para Preparar uma Composição Catalisadora

As materializações das presentes técnicas podem incluir processos para produzir uma composição catalisadora. Por exemplo, um desses processos pode incluir o contato de um ansa-metaloceno, uma olefina, e um composto organoalumínio durante um primeiro período de tempo para formar uma mistura pré-contatada incluindo um ansa-metaloceno pré-contatado, um composto organoalumínio pré-contatado, e uma olefina pré-contatada. A mistura pré-contatada pode então ser contatada com um suporte ativador e opcionalmente um composto organoalumínio adicional por um segundo período de tempo para formar uma mistura pós-contatada incluindo um ansa-metaloceno pós-contatado, um composto organoalumínio pós-contatado, uma olefina pós-contatada, e um suporte ativador pós-contatado. Em materializações, o ansa-metaloceno pode incluir um composto tendo a fórmula:

$$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1;$$

no qual M^1 pode ser titânio, zircônio, ou háfnio. X^1 pode ser um ciclopentadienil substituído, um indenil substituído, ou um fluorenil substituído. X^2 pode ser um ciclopentadienil substituído ou um fluorenil substituído.

Um substituinte no X^1 e X^2 é um grupo ponte tendo a fórmula E(Cyc), onde E pode ser um átomo de carbono, um átomo de silício, um átomo de germânio, ou um átomo de platina, e E é ligado tanto a X^1 como a X^2, e onde Cyc pode ser uma cadeia de carbono substituída ou não substituída de 4 a 6 átomos de carbono de comprimento com cada extremidade conectada a E para formar uma estrutura em anel. Um substituinte em X^2 pode ser um grupo alquil ou alquenil substituído ou não substituído tendo até 12 átomos de carbono.

X^3 e X^4 podem ser independentemente: F, Cl, Br, ou I; um grupo hidrocarbil tendo até 20 átomos de carbono, H, ou BH_4; um grupo hidrocarbilóxido, um grupo hidrocarbilamino, ou um grupo trihidrocarbilsilil, qualquer um dos quais tendo até 20 átomos de carbono; ou OBR^A_2 ou SO_3R^A, onde R^A pode ser um grupo alquil ou um grupo aril, qualquer um dos quais tendo até 12 átomos de carbono.

Qualquer substituinte adicional no ciclopentadienil substituído, indenil substituído, fluorenil substituído, ou grupo alquil substituído pode ser independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico, um grupo carbono, um grupo silício, ou um grupo boro, qualquer um dos quais tendo de 1 a 20 átomos de carbono; uma halida; ou hidrogênio.

E. Atividade de uma composição catalisadora

A atividade catalítica do catalisador das presentes técnicas pode ser maior que, ou igual a cerca de 1000 gramas de polietileno por grama de óxido sólido

quimicamente tratado por hora (abreviado gP/(g CTSO.hr)), maior que, ou igual a cerca de 3000 gP/(g CTSO.hr), maior que, ou igual a cerca de 6000 gP/(g CTSO.hr), ou maior que, ou igual a cerca de 9000 gP/(g CTSO.hr). A atividade pode ser medida usando condições de polimerização em suspensão usando isobutano como diluente, com a polimerização temperatura de cerca de 80°C a cerca de 100°C, e uma pressão de etileno de cerca de 2,34 MPag a cerca de 3,79 Mpag. O reator não deve ter substancialmente qualquer indicação de escala de parede, revestimento ou outras formas de poluição quando se efetuarem essas medições.

III. Uso de uma composição catalisadora em processos de polimerização

Os catalisadores das presentes técnicas são destinados a qualquer método de polimerização da olefina, usando vários tipos de reatores de polimerização. Como usado aqui, "reator de polimerização" inclui qualquer reator de polimerização capaz de polimerizar monômeros de olefina para produzir homopolímeros ou copolímeros. Tais homopolímeros e copolímeros pode ser referidos para resinas ou polímeros. Os vários tipos de reatores incluem aqueles que podem ser referidos como reatores de carregamento, de suspensão, de fase gasosa, solução, elevada pressão, tubular ou autoclave. Os reatores de fase gasosa podem inclui reatores de leito fluidizado ou reatores horizontais por fases. Os reatores de suspensão podem incluir loops verticais ou horizontais. Os reatores de elevada pressão podem incluir reatores autoclave ou tubulares. Os tipos de reator podem incluir processos de carregamento ou contínuos. Os processos contínuos podem usar descarga de

produto contínua ou intermitente. Os processos podem também incluir reciclagem direta parcial ou total do monômero não reagido, co-monômero não reagido, e/ou diluente.

Os sistemas de reator de polimerização das presentes técnicas podem incluir um tipo de reator num sistema ou vários reatores do mesmo tipo ou de tipo diferente. A produção de polímeros em vários reatores pode incluir várias fases em pelo menos dois reatores de polimerização separados interligados por um dispositivo de transferência, tornando possível a transferência de polímeros resultantes de um primeiro reator de polimerização para o segundo reator. As condições de polimerização desejadas num reator podem ser diferentes das condições de operação dos outros reatores. Alternativamente, a polimerização em múltiplos reatores pode incluir a transferência manual do polímero de um reator para os reatores subsequentes para polimerização continuada. Os sistemas de múltiplos reatores podem incluir qualquer combinação incluindo, mas não limitado a, múltiplos reatores em loop, múltiplos reatores gasosos, uma combinação de reatores de loop e a gás, múltiplos reatores de alta pressão ou ma combinação de reatores de alta pressão com reatores de loop e/ou a gás. Os múltiplos reatores podem ser operados em série ou em paralelo.

A. Processos de Polimerização em Suspensão por Loop

Em materializações das presentes técnicas, um sistema de reator de polimerização pode incluir um reator de suspensão. Tais reatores podem incluir loops verticais e horizontais. O monômero, o diluente, o catalisador e opcionalmente qualquer co-monômero podem ser continuamente alimentados no reator de loop onde a polimerização ocorre.

Geralmente, os processos contínuos podem incluir a introdução contínua de um monômero, um catalisador, e um diluente num reator de polimerização e a remoção contínua deste reator de uma suspensão incluindo partículas de polímero e o diluente. O efluente do reator pode ser cintilado para remover o polímero sólido dos líquidos que incluem o diluente, monômero e/ou co-monômero. Várias tecnologias podem ser empregadas nesta etapa de separação, incluindo, mas não limitadas a: cintilação que pode incluir qualquer combinação de adição de calor e redução de pressão; separação por ação ciclônica num ciclone ou hidrociclone; ou separação por centrifugação.

Os processos de polimerização por suspensão em anel (também conhecidos como o processo de formação de partículas) são revelados, por exemplo, nas Patentes E.U.A N°s. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 e 6,833,415, cada uma das quais é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

Os diluentes que podem ser usados em polimerização por suspensão são por exemplo, o monômero a ser polimerizado e hidrocarbonetos que são líquidos sob condições de reação. Exemplos de tais diluentes podem incluir, por exemplo, hidrocarbonetos tais como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, e n-hexano. Algumas reações de polimerização em suspensão podem ocorrer sob condições brutas onde não podem ser usados diluentes ou onde o monômero (por exemplo, propileno) age como diluente. Um exemplo é a polimerização do monômero de propileno como revelado na Patente E.U.A. N. 5,455,314, que é aqui incorporada como referência na sua totalidade.

B. Processos de Polimerização de Fase Gasosa

Adicionalmente, um reator de polimerização pode incluir um reator de fase gasosa. Tais sistemas podem empregar um fluxo de reciclagem contínuo contendo um ou mais monômeros continuamente ciclados através de um leito fluido na presença de um catalisador sob condições de polimerização. O fluxo de reciclagem pode ser retirado do leito fluido e reciclado novamente para o reator. Simultaneamente, o produto do polímero pode ser retirado do reator e um monômero novo ou fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. Tais reatores de fase gasosa podem incluir um processo de polimerização de fase gasosa de olefinas com várias etapas, no qual as olefinas são polimerizadas na fase gasosa em pelo menos duas zonas independentes de polimerização de fase gasosa enquanto alimentam um catalisador contendo um polímero formado na primeira zona de polimerização para a segunda zona de polimerização. Um tipo de reator de fase gasosa é revelado na Patente E.U.A N° 5,352,749, 4588,790 e 5,436,304, cada uma das quais é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

De acordo ainda com outro aspecto das técnicas, um reator de polimerização de alta pressão pode incluir um reator tubular ou em autoclave. Os reatores tubulares podem ter várias zonas onde monômeros frescos, iniciadores ou catalisadores são adicionados. O monômero pode ser inserido numa corrente de gás inerte e introduzido numa zona do reator. Os iniciadores, catalisadores, e/ou componentes catalisadores pode ser inseridos numa corrente gasosa e introduzida em outra zona do reator. Os fluxos de

correntes gasosas podem ser intercalados pela polimerização. Calor e pressão podem ser empregados apropriadamente para obter condições para reações de polimerização ótimas.

C. Processos de solução de polimerização

De acordo com ainda outro aspecto das técnicas, o reator de polimerização pode incluir um reator de solução de polimerização onde o monômero pode ser contatado com a composição catalisadora por agitação adequada ou outros meios. Um veículo incluindo um diluente orgânico inerte ou monômero em excesso pode ser empregado. Se desejado, o monômero pode ser colocado, na fase de vapor, em contato com o produto da reação catalítica, na presença ou ausência de material líquido. Uma zona de polimerização pode ser mantida a temperaturas e pressões que irão resultar na formação de uma solução do polímero num meio de reação. Pode ser empregada agitação para obter um melhor controle de temperatura e para manter uniformes as misturas de polimerização através da zona de polimerização. Podem ser utilizados meios adequados para dissipar o calor exotérmico da polimerização.

D. Sistemas Reatores de Suporte

Os reatores de polimerização adequados para as presentes técnicas podem adicionalmente incluir qualquer combinação de um sistema de alimentação de material em bruto, um sistema de alimentação para catalisador ou componentes catalisadores, e/ou um sistema de recuperação de polímero. Sistemas reatores adequados para as presentes técnicas podem adicionalmente incluir sistemas para purificação de matéria-prima, armazenagem e preparação do

catalisador, extrusão, resfriamento do reator, recuperação de polímero, fracionamento, reciclagem, armazenamento, descarga, análise laboratorial e controle de processo.

E. Condições de Polimerização

Condições que podem ser controladas para eficiência de polimerização e para fornecer propriedades da resina incluindo temperatura, pressão e as concentrações de vários reagentes. A temperatura de polimerização pode afectar a produtividade do catalisador, o peso molecular do polímero e a distribuição do 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, isto inclui de cerca de 60°C a cerca de 280°C, por exemplo, ou de cerca de 70°C a cerca de 110°C, dependendo do tipo de reator de polimerização.

As pressões adequadas também variam de acordo com o reator e o tipo de polimerização. A pressão para polimerizações de fase líquida num reator de suspensão é tipicamente menos que 6,89 MPag. A pressão para polimerização de fase gasosa é geralmente cerca de 1,38 a 3,44 MPag. A polimerização de alta pressão em reatores tubulares ou em autoclave é geralmente efetuada a cerca de 138 a 517 MPag. Os reatores de polimerização podem também ser operados numa região supercrítica ocorrendo geralmente em temperaturas e pressões mais elevadas. A operação acima do ponto crítico de um diagrama de pressão/temperatura (fase supercrítica) pode oferecer vantagens.

A concentração de vários reagentes podem ser controlada para produzir resinas com certas propriedades

mecânicas e físicas. O produto final proposto será formado pela resina e o método de formação do produto determina as propriedades desejadas da resina. As propriedades mecânicas incluem testes de tensão, flexibilidade, impacto, deformação, estresse, relaxamento e rigidez. As propriedades físicas incluem densidade, peso molecular, distribuição do peso molecular, temperatura de fusão, temperatura de transição do vidro, temperatura de fusão de cristalização, densidade, estereoregularidade, crescimento de fissuras, ramificação de cadeia longa e medições reológicas.

As concentrações de monômero, co-monômero, hidrogênio, co-catalisador, modificadores, e dadores de elétrons podem ser importantes na produção destas propriedades da resina. O co-monômero pode ser usado para controlar a densidade do produto. O hidrogênio pode ser usado para controle do peso molecular do produto. Os co-catalisadores podem ser usados para alquilar, recuperar venenos e controlar o peso molecular. Os modificadores podem ser usados para controle das propriedades do produtos e como os doadores de elétrons afetam a estereoregularidade. Adicionalmente, a concentração de venenos deve ser minimizada, visto que impacta as reações e propriedades do produto.

F. Produtos Finais Feitos a Partir de Polímeros

A penugem do polímero ou resina do sistema reator pode ter aditivos e modificadores adicionados para fornecer melhor processamento durante a fabricação e para as propriedades desejadas do produto final. Os aditivos incluem modificadores de superfície como agentes antifricção, antibloqueantes, adesivantes, antioxidantes

tais como antioxidantes primários e secundários; pigmentos; ajudas de processamento tais como cera/óleos e fluoroelastômeros; e aditivos especiais tais como retardantes de incêndio, antiestáticos, renovadores, absorventes, potenciadores de odor, e agentes de degradação. Após a adição de aditivos, a penugem do polímero ou resina pode ser extrusada e formada em pellets para distribuição aos clientes e formação de produtos finais.

Para formar produtos finais ou componentes a partir dos pellets, os pellets são geralmente sujeitos a um processamento adicional, tal como moldagem a sopro, moldagem por injeção, moldagem rotativa, filme soprado, filme em moldagem, extrusão (por exemplo, extrusão por folha, cano e extrusão corrugada, extrusão por revestimento/laminação, etc.), e assim por diante. A moldagem a sopro é um processo usado para produzir partes de plástico transparente. O processo tipicamente emprega equipamento de moldagem a sopro, tais como máquinas de aperto recíproco, máquinas de cabeça acumuladora, e outras. O processo de moldagem a sopro pode ser modificado para cumprir as necessidades dos clientes, e para fabricar produtos que variam de garrafas plásticas para leite aos tanques de combustível para automóveis mencionados acima. Similarmente, na moldagem por injeção, produtos e componentes podem ser moldados para uma grande variedade de aplicações, incluindo recipientes, embalagens para alimentos e produtos químicos, brinquedos, automóveis, caixotes, tampas, e travas, para nomear alguns.

Podem também ser usados processos de extrusão de

perfil. Um tubo de polietileno, por exemplo, pode ser extrusado a partir de pellets de resina de polietileno e usado em uma variedade de aplicações devido à sua resistência química, relativa facilidade de instalação, durabilidade e vantagens de custo, e similares. De fato, os tubos de plástico de polietileno alcançaram um uso significativo para canalizações de água, distribuição de gás, esgotos sanitários e de escoamento, canalização interior, condutores elétricas, ductos de energia e comunicações, canalização de água fria, revestimento de poços, para citar algumas aplicações. Em particular, o polietilieno de elevada densidade (HDPE), que constitui geralmente o maior volume do grupo poliolefina de plásticos usados para tubo, pode ser rígido, resistente à abrasão e flexível (mesmo a temperaturas abaixo de zero). Adicionalmente, o tubo HDPE pode ser usado em tubagem de pequeno diâmetro e canos até mais de 8 pés de diâmetro. Em geral, os pellets de polietileno (resinas) podem ser fornecidos para os mercados de canalização de pressão, tal como distribuição de gás natural, e para os mercados de não canalização de pressão, tais como canalização de condutores e ondulados.

A moldagem rotativa é um processo de alta temperatura, e baixa pressão usada para formar partes transparentes através da aplicação de calor em moldes com rotação biaxial. As resinas de pellets de polietileno aplicáveis geralmente neste processo são aquelas resinas que fluem em conjunto na ausência de pressão quando derretidas para formar uma peça sem bolhas. As resinas, tais como aquelas produzidas pelas composições catalisadoras das presentes

técnicas, podem oferecer tais características de fluxo, assim como numa ampla janela de processamento. Adicionalmente, essas resinas de polietileno adequadas para moldagem rotativa podem exibir uma força de impacto a baixa temperatura desejável, boas capacidades de suporte de carga e boa estabilidade ultravioleta (UV). De acordo, as aplicações para resinas de poliolefina moldadas rotacionalmente incluem tanques agrícolas, tanques químicos industriais, tanques de armazenamento de água potável, recipientes para resíduos industriais, equipamento recreacional, produtos marinhos e muito mais.

A extrusão por folha é uma técnica para fazer folhas lisas de plástico a partir de uma variedade de resinas. As folhas de espessura relativamente fina são geralmente termoformadas em aplicações de embalagem tais como copos de bebidas, marmitas, bandejas para hortifrutigranjeiros, recipientes para lenços umedecidos e potes de margarina. Outros mercados para a extrusão por folha de poliolefina incluem aqueles que utilizam folhas relativamente mais espessas para aplicações industriais e recreativas, tais como suportes para camas em caminhões, pallets, pára-choques de automóveis, equipamentos para parques infantis e barcos. Um terceiro uso para a folha extrusada, por exemplo, é em geomembranas, onde material de polietileno de folha plana pode ser soldado em grandes sistemas de contenção para aplicações de mineração e descarte do lixo municipal.

O processo de filme soprado é relativamente é um sistema de conversão relativamente diverso usado para o polietileno. A Sociedade Americana para Testes e Materiais

(ASTM) define os filmes como tendo menos de 0.254 milímetros (10 mils) de espessura. No entanto, o processo de filme soprado pode produzir materiais de espessura de 0.5 milímetros (20 mils), e acima. Adicionalmente, a moldagem a sopro em conjunto com tecnologias de coextrusão de monocamada e/ou multicamada definem o caminho para várias aplicações. As propriedades vantajosas de produtos da moldagem a sopro podem incluir clareza, força, rasgabilidade, propriedades ópticas, e resistência, para nomear algumas. As aplicações podem incluir embalagens para alimentos e varejo, embalagens industriais, e aplicações de não embalagem, tais como filmes agrícolas, filme higiênico e mais.

O processo de folha em molde pode diferir do processo de folha soprada através de capacidades rápidas de resfriamento e orientação virtual unidirecional. Essas características permitem uma linha de folha em molde, por exemplo, para operar a taxas de produção mais elevadas enquanto produzem ópticas benéficas. As aplicações em embalagens de alimentos e para varejo tomam vantagem desses pontos fortes. Finalmente, as pellets de poliolefina podem também ser fornecidas para a indústria de revestimento de extrusão e laminação.

Em última análise, os produtos e componentes formados a partir de pellets de poliolefina (e.g., polietileno) podem ser adicionalmente processados e montados para distribuição e para venda ao consumidor. Por exemplo, uma garrafa de leite de polietileno pode ser preenchida com leite para distribuição ao consumidor, ou o tanque de combustível pode ser montado num automóvel para

distribuição e venda ao consumidor.

IV. Exemplos de Polímeros Preparados Usando os Catalisadores das Presentes Técnicas Sem pretender ser limitante, os polímeros de etileno produzidos usando as composições catalisadoras das presentes técnicas podem ser caracterizados por maior incorporação do co-monômero daqueles que podem ser observados quando se usam catalisadores ansa-metaloceno firmemente apoiados sem um grupo ponte cíclico conectando os dois ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil. Isso pode ser demonstrado pelos ensaios de polimerização mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Ensaios Exemplificativos de Polimerização

Ensaio N°.	Metaloceno	Metaloceno (mmol x 10^3)	Tempo (min)	1-hexeno (g)	PE sólido (g)	Atividade (g/mmol /hr)	1-hexeno (butil) (mol%)	1-hexeno (butil) (wt%)	Atividade (g P / g CTSO / hr)
1	I-1	0.94	30	10.0	130.0	4255	0.69	2.03	2600
2	I-2	0.95	45	10.0	128.0	2807	0.66	1.97	1707
3	C-1	0.94	240	10.0	116.0	532	0.37	1.11	290
4	C-2	0.94	37	10.0	132.0	3450	0.64	1.89	2141
5	C-3	0.95	47	10.0	121.0	2688	0.56	1.66	1545
6	I-1	0.94	21	20.0	125.0	6079	2.05	5.90	3571
7	I-2	0.95	25	20.0	116.0	5053	1.92	5.54	2784
8	C-1	0.94	250	20.0	98.0	511	0.91	2.68	235
9	C-2	0.94	32	20.0	137.0	3989	1.43	4.17	2569
10	C-3	0.95	47	20.0	139.0	2688	1.26	3.69	1774
11	I-1	0.94	19	30.0	128.0	6719	3.28	9.23	4042
12	I-2	0.95	22	30.0	124.0	5742	3.02	8.53	3382
13	C-1	0.94	130	30.0	118.0	982	2.33	6.69	545
14	C-2	0.94	19	30.0	124.0	6719	2.42	6.94	3916

15	C-3	0.95	30	30.0	121.0	4211	1.96	5.67	2420

*Todas as polimerizações foram conduzidas usando: 80°C; mantendo uma pressão de 2,34 MPa de etileno no reator; 100mg de alumínio sulfatado; e 0.5mmol TnBA.

Os ensaios 1, 2, 6, 7, 11, e 12 na Tabela 1 mostram resultados que podem ser obtidos para polímeros feitos usando catalisadores exemplares de acordo com as presentes técnicas. As estruturas metaloceno específicas utilizadas, I-1 e I-2, são mostradas na FIG. 1, as quais correspondem à identificação dada na coluna "Metaloceno," na Tabela 1. Em comparação, os Ensaios 3-5, 8-10, e 13-15 na Tabela 1 mostram resultados comparativos que podem ser obtidos para polímeros feitos a partir de catalisadores que não têm um grupo ponte cíclico conectando os ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil. A estrutura metaloceno usada para estes ensaios é mostrada na FIG. 2 como as estruturas C-1, C-2, e C-3.

Incorporação do Co-monômero

As composições catalisadoras das presentes técnicas podem ter melhor incorporação do co-monômero do que os sistemas catalisadores ansa-metaloceno que não têm um grupo ponte cíclico conectando os dois ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil. Isto pode ser mostrado pela comparação dos Ensaios 1 e 2, na Tabela 1, com os Ensaios 3, 4, e 5.

Nos Ensaios 1-5, 10 gramas de 1-hexeno foram adicionadas ao reator como um co-monômero. As quantidades de co-monômero incoporado no polímero final são mostradas como % mol e % wt de 1-hexeno na Tabela 1. Em todos os casos, a quantidade de 1-hexeno incorporada nos polímeros feita usando os catalisadores exemplificativos, mostrado

nos Ensaios 1 e 2, foi maior do que para os ansa-metalocenos comparativos, mostrado nos Ensaios 3-5.

Adicionalmente são mostradas comparações nos Ensaios 6-10. Nesses ensaios, 20 gramas de co-monômero 1-hexeno foram adicionadas ao reator. Como mostrado pelos Ensaios 6 e 7, a incorporação do co-monômero para os catalisadores exemplificativos das presentes técnicas foi também melhorada sobre os metalocenos comparativos mostrados nos Ensaios 8-10.

Outra comparação é mostrada pelos Ensaios 11-15. Nesses ensaios, 30 gramas de co-monômero 1-hexeno foram adicionadas ao reator. Novamente, os polímeros exemplificativos das técnicas atuais mostraram maior incorporação do co-monômero que os metalocenos comparativos listados nos Ensaios 13-15. Logo, a todos os níveis de co-monômero testados, as composições catalisadoras exemplificativas das presentes técnicas foram mais eficazes que um co-monômero de incorporação.

V. Procedimentos

A. Determinação do Tamanho dos Poros

Foi usado um Instrumento de Distribuição de Tamanho de Poros de Nitrogênio Quantachrome Autosorb-6 para determinar a área de superfície específica ("área de superfície") e o volume poroso específico ("volume poroso"). Este instrumento foi adquirido de Quantachrome Corporation, Siosset, N.I.

B. Medição da Incorporação de um Co-Monômero por C-13 NMR

A incorporação do hexeno foi obtida a partir da medição do conteúdo da ramificação butil nos copolímeros

num espectômetro Varian Inova-500 usando técnicas de espectroscopia clássica ^{13}C NMR como anteriormente descritas [ver Randall, J.C., Hsieh, E.T., NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington D.C., 1984]. As amostras foram preparadas a 135 °C a 10 wt% numa mistura 1:6 de 1,4-diclorobenzeno-d_4 (DCB-d_4) e 1,2,4-triclorobenzeno(TCB). Os espectros foram adquiridos a 125 °C usando uma largura de pulsação de 90°, um atraso de 10 segundos da pulsação e um efeito nuclear Overhauser total. O desemparelhamento foi alcançado usando uma sequência de pulsação Waltz-16.

C. Preparação de um Suporte Ativador de Fluoreto de Sílica-Alumínio

A sílica-alumínio usada para preparar o suporte ativador acídico do fluoreto de sílica-alumínio neste Exemplo foi tipicamente sílica-alumínio Davison obtida da W.R. Grace como Grau MS13-110, contendo 13% de alumínio, tendo um volume poroso de cerca de 1.2 cm^3/g e a área de superfície de cerca de 400 m^2/g. Este material foi fluoridado por impregnação para umidade incipiente com uma solução contendo bifluoreto de amônia numa quantidade suficiente igual a 10 wt % do peso da sílica-alumínio. Este material impregnado foi então seco em num forno de vácuo por 8 horas a 100°C. Então, as amostras de sílica-alumínio fluoridadas foram então calcinadas. A calcinação foi efetuada colocando cerca de 10 gramas da alumínio em um tubo de quartzo de 1.75 polegadas com um disco de quartzo no fundo. Enquanto a sílica foi apoiada no disco, ar seco foi soprado através do disco numa razão linear de 1.6 a 1.8

pés cúbicos por hora. Foi empregada uma fornalha elétrica à volta do tubo para aumentar a temperatura do tubo a uma taxa de 400°C por hora até uma temperatura final de 500°C. A esta temperatura, a sílica-alumínio foi permitida fluidizar durante cerca de três horas em ar seco. Posteriormente, a sílica-alumínio foi recolhida e armazenada em nitrogênio seco, e foi usado sem exposição à atmosfera.

D. Preparação de um suporte ativador de alumínio sulfatada

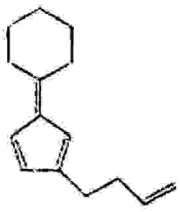
O alumínio sulfatado foi formado por um processo onde a alumínio foi quimicamente tratada com uma fonte sulfato ou bissulfato. Tal fonte sulfato ou bissulfato pode incluir, por exemplo, ácido sulfúrico, sulfato de amônia, ou bissulfato de amônia.

Num procedimento exemplificativo, uma alumínio comercial vendida como W.R. Grace Alumínio A foi sulfatada por impregnação com uma solução aquosa contendo cerca de 15-20% $(NH_4)_2SO_4$ ou H_2SO_4. Esta alumínio sulfatada foi calcinada a 550 °C no ar (240 °C/h taxa de talude), com um período de espera de 3h a esta temperatura. Posteriormente, o alumínio foi recolhido e armazenado sob nitrogênio seco, e foi usado sem exposição atmosférica.

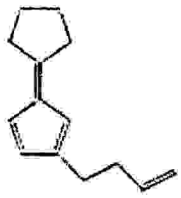
E. Procedimentos de Preparação para Metalocenos e Polímeros Exemplicativos

Os compostos F-3, L-3, e C-1 (mostrados na FIG. 2) foram preparados usando o procedimento revelado na Patente E.U.A. N°. 7,064,225, aqui incluída para referência em sua totalidade. Os procedimentos de preparação para os outros fulvenos cujas estruturas químicas são mostradas abaixo,

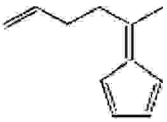
são apresentados nas seguintes sub-seções: 1 (F-1), 2 (F-2), 3 (F-4), e 4 (F-5).



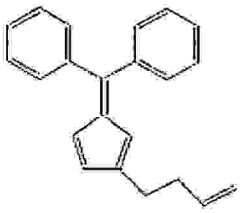
2-(buten-3-il)-6,6-pentametilenopentafulveno
F-1



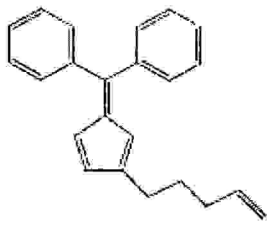
2-(buten-3-il)-6,6-tetrametilenopentafulveno
F-2



6,6-(buten-3-ilmetil) fulveno
F-3

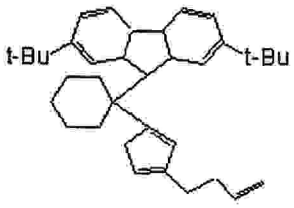


2-(buten-3-il)-6,6-difenilpentafulveno
F-4

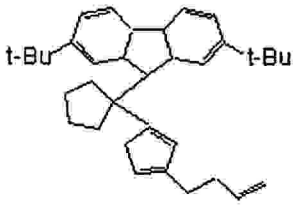


2-(penten-4-il)-6,6-difenilpentafilveno
F-5

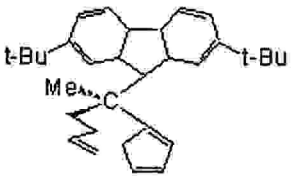
Após preparação, esses fulvenos foram usados para preparar os ligantes cujas estruturas químicas são listadas abaixo, como apresentado nas seguintes sub-seções: 5 (L-1), 6 (L-2), 7 (L-4), e 8 (L-5).



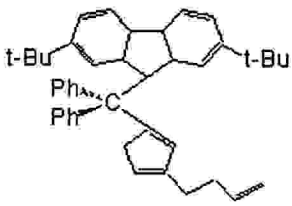
Mistura de isômeros
L-1



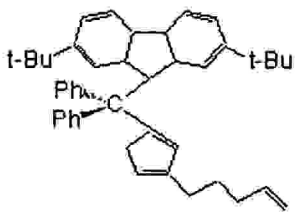
Mistura de isômeros
L-2



Mistura de isômeros
L-3



Mistura de isômeros
L-4



Mistura de isômeros
L-5

Os procedimentos usando ligantes L-1, L-2, L-4, e L-5 para preparar os metalocenos exemplares são apresentados nas sub-seções 9 (I-1) e 10 (I-2), e procedimentos para preparar metalocenos comparativos são apresentados nas sub-seções 11 (C-2) e 12 (C-3). A sub-seção 13 apresenta procedimentos exemplares para preparar polímeros usando as composições catalisadoras das presentes técnicas.

A não ser quando especificado de outra forma, os reagentes foram obtidos da Aldrich Chemical Company e foram usados como recebidos. 2,7-Di-terc-butilfluoreno foi adquirido de Degussa. O reagente de Grignard CpMgCl (1M em THF) foi adquirido de Boulder Scientific Company. Cloreto de zircônio (IV) foi adquirido de Strem. O solvente tetrahidofurano THF foi destilado a partir do potássio, equanto o dietiléter anidro, diclorometano, n-pentano, e tolueno foram adquiridos de Fisher Scientific Company e armazenados sobre alumínio ativado. Todos os solventes foram degasificados e armazenados em nitrogênio. As preparações relatadas não foram otimizadas.

1. Síntese de 2-(buten-3-il)-6,6-pentametilenopentafulveno (F-1)

A 2-(buten-3-il)ciclopentadieno (0.127 mol) dissolvido em metanol (50 mL) foi adicionado ciclohexanona (12 g) seguida por pirrolidina (17 mL) a 0°C. A mistura foi mantida a 0°C durante 30 minutos adicionais, então aquecida até a temperatura ambiente e agitada durante a noite. A reação foi resfriada com uma mistura de gelo e ácido acético. A mistura foi extraída com pentano. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente a vácuo forneceu um óleo

castanho. O produto em bruto foi purificado através de coluna de sílica com heptano. O produto desejado (13 g, 54% rendimento) foi obtido como um líquido amarelo.

2. Síntese de 2-(buten-3-il)-6,6-tetrametilenopentafulveno (F-2)

A 2-(buten-3-il)ciclopentadieno (75 mmol) dissolvido em metanol (25 mL) foi adicionado ciclopentanona (7.6 g) seguida por pirrolidina (12.8 mL) a 0°C. A mistura foi mantida a 0°C durante 5 minutos adicionais, então aquecida até a temperatura ambiente e agitada durante a noite. A reação foi resfriada com a mistura de gelo e ácido acético. A mistura foi extraída com pentano. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente a vácuo forneceu um óleo castanho. O produto em bruto foi purificado através de coluna de sílica com heptano. O produto desejado (7.9 g, 56.6% rendimento) foi obtido como um líquido amarelo.

3. Síntese de 2-(buten-3-il)-6,6-difenilpentafulveno (F-4)

A 4-bromo-1-buteno (100 g de 97 wt%, 0.719 mol) foi adicionado cloreto de magnésio ciclopentadienil (800 mL de 1 M solução em THF, 0.8 mol) a 0 °C em 50 minutos. Após agitação durante 15 minutos adicionais a 0 °C, a mistura foi aquecida a temperatura ambiente. Após agitação durante a noite, a reação foi resfriada com a mistura de gelo e água. A mistura foi extraída com pentano. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente a vácuo a temperatura ambiente forneceu um líquido castanho (94.2 g, buten-3-ilciclopentadieno bruto). Ao buten-3-ilciclopentadieno

bruto (94.2 g) dissolvido em THF (500 mL) foi adicionado n-BuLi (70 mL de 10 M em hexanos, 0.7 mol) a -78 °C. A mistura foi aquecida até a temperatura ambiente e agitada durante a noite. À solução do ânion foi adicionada benzofenona (133.8 g, 0.735 mol) dissolvida em THF (400 mL) a 0 °C em 35 minutos. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante a noite. A reação foi resfriada com a mistura de gelo e solução aquosa de HCl a 10%. A mistura foi extraída com pentano. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente a vácuo a 40 °C forneceu um óleo viscoso vermelho escuro. O óleo foi dissolvido em heptano e filtrado através de gel de silício. O produto foi recolhido por lavagem do gel de silício com 5-10% CH_2Cl_2 em heptano. A remoção do solvente forneceu o produto desejado (152g, 74.4% rendimento baseado em 4-bromo-1-buteno) como um óleo viscoso vermelho escuro.

4. Síntese de 2-(penten-4-il)-6,6-difenilpentafulveno (F-5)

A 5-bromo-1-penteno (100 g de 95 wt%, 0.637 mol) foi adicionado cloreto de magnésio ciclopentadienil (700 mL de 1 M solução em THF, 0.7 mol) a 0°C durante uma hora. Após agitação durante 30 minutos adicionais a 0 °C, a mistura foi aquecida a temperatura ambiente. Após agitação durante a noite, a reação foi resfriada com a mistura de gelo e água. A mistura foi extraída com pentano. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente a vácuo a temperatura ambiente forneceu um líquido amarelo-acastanhado (98 g, penten-4-ilciclopentadieno bruto). Ao penten-4-il-ciclopentadieno

bruto (89 g, ca. 0.579 mol, número teórico = (89/98)*0.637) dissolvido em THF (500 mL) foi adicionado n-BuLi (60 mL de 10 M em hexanos, 0.6 mol) a -78°C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante a noite. À solução do ânion foi adicionada para benzofenona (110 g, 0.604 mol) dissolvida em THF (500 mL) a 0°C em 25 minutos. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante a noite. A reação foi resfriada com a mistura de gelo e solução aquosa de HCl a 10%. A mistura foi extraída com pentano. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente a vácuo a 40°C forneceu um óleo viscoso vermelho escuro. O óleo foi dissolvido em heptano e filtrado através de gel de silício. O produto foi recolhido por lavagem do gel de silício com 5-10% CH_2Cl_2 em heptano. A remoção do solvente forneceu o produto desejado (145g, 84% de rendimento baseado em 5-bromo-1-penteno) como um óleo viscoso vermelho escuro.

5. Síntese de 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)ciclohexano (L-1)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (18 g, 65 mmol) dissolvido em Et_2O (100 mL) foi adicionado n-BuLi (6.8 mL de 10 M em hexanos, 68 mmol) a 0°C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante a noite. À solução do ânion foi adicionado 2-(buten-3-il)-6,6-pentametilenopentafulveno (F-1) (13 g, 65 mmol) dissolvido em Et_2O (100 mL) a -78°C em 5 minutos. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante quatro dias. A reação foi resfriada com a mistura de solução aquosa saturada de NH_4Cl. A mistura foi extraída com Et_2O.

A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente sob vácuo forneceu um óleo vermelho-acastanhado. O produto em bruto foi purificado através de coluna de sílica com 5-10% CH_2Cl_2 em heptano. A mistura de isômeros para o produto desejado (24.1 g, 77.6% rendimento) foi obtida como um óleo viscoso.

6. Síntese de 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)ciclopentano (L-2)

Para 2,7-di-terc-butilfluoreno (11.8 g, 42.4 mmol) dissolvido em Et_2O (100 mL) foi adicionada n-BuLi (4.5 mL de 10 M em hexanos, 45 mmol) a 0°C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante a noite. À solução do ânion foi adicionada 2-(buten-3-il)-6,6-tetrametilenopentafulveno (F-2) (7.9 g, 42.4 mmol) dissolvido em Et_2O (20 mL) a -78°C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante a noite. A reação foi resfriada com a mistura de solução aquosa saturada de NH_4Cl. A mistura foi extraída com Et_2O. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente sob vácuo deu um óleo viscoso. O produto em bruto foi purificado através de coluna de sílica com heptano. A mistura de isômeros para o produto desejado (5.4 g, 27.7% rendimento) foi obtida como um óleo viscoso.

7. Síntese de 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (L-4)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (91.7 g, 0.33 mol) dissolvido em Et_2O (500 mL) foi adicionado n-BuLi (35 mL de 10 M em hexanos, 0.35 mol) a 0°C. A mistura foi aquecida à temperatura ambiente e agitada durante a noite. A solução do ânion foi adicionada a 2-(buten-3-il)-6,6-

difenilpentafulveno (104 g, 0.366 mol) (F-4) dissolvido em Et_2O (200 mL) a 0 □C em 35 minutos. Após agitação durante 30 minutos adicionais a 0°C, a mistura foi aquecida à temperatura ambiente e agitada durante a noite. A reação foi resfriada com uma mistura de gelo e solução aquosa de HCl a 10%. A mistura foi extraída com CH_2Cl_2. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente a vácuo forneceu um sólido castanho pálido. O sólido foi lavado com heptano e seco a vácuo. A mistura de isômeros para o produto desejado (142 g, 76.5% rendimento) foi obtida como um sólido branco.

8. Síntese de 1-(3-(penten-4-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (L-5)

A 2,7-di-terc-butilfluoreno (125.1 g, 0.45 mol) dissolvido em Et_2O (700 mL) foi adicionado n-BuLi (47 mL de 10 M em hexanos, 0.47 mol) a 0°C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante a noite. Da solução de ânion foi adicionado 2-(penten-4-il)-6,6-difenilpentafulveno (145 g, 0.487 mol) (F-5) dissolvido em Et_2O (300 mL) a -78°C durante 10 minutos. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente e agitada durante a noite. A reação foi resfriada com a mistura de gelo e solução aquosa de HCl a 10%. A mistura foi extraída com Et_2O. A camada orgânica foi lavada com água e seca sobre sulfato de sódio anidro. A remoção do solvente a vácuo forneceu um sólido castanho pálido. O sólido foi lavado com heptano e seco a vácuo. A mistura de isômeros para o produto desejado (191.7 g, 74% rendimento) foi obtida como um sólido branco.

9. Síntese de dicloreto de ciclohexilideno(η^5-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-ilideno)(η^5-2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)zircônio (I-1 na FIG. 1)

A 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)ciclohexano (L-1) (14.8 g, 31 mmol) dissolvido em Et_2O (150 mL) foi lentamente adicionado n-BuLi (6.8 mL de 10 M em hexanos, 68 mmol) a 0°C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente, agitada durante a noite, e então adicionada via cânula para $ZrCl_4$ (8.2 g, 35 mmol) suspenso numa mistura de pentano (140 mL) e Et_2O (20 mL) a 0°C em 10 minutos. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente, agitada durante a noite, e evacuada até a secagem. O resíduo foi agitado em pentano (150mL) e centrifugado. O sobrenadante foi descartado. O sólido remanescente foi lavado uma segunda vez com pentano (50 mL), e então extraído com cloreto de metileno e centrifugado. A solução foi levada para secagem a vácuo para fornecer um sólido laranja-avermelhado (7.8 g, 39.4% de rendimento).

10. Síntese de dicloreto de ciclopentilideno(η^5-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-ilideno)(η^5-2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)zircônio (I-2 na FIG. 1)

A 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)ciclopentano (L-2) (5.4 g, 11.6 mmol) dissolvido em Et_2O (60 mL) foi lentamente adicionado n-BuLi (2.4 mL de 10 M em hexanos, 24 mmol) a 0°C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente, agitada durante a noite, e então adicionada via cânula para $ZrCl_4$ (3 g, 12.9 mmol) suspenso numa mistura de pentano (60 mL) e Et_2O (10 mL) a 0°C. A mistura foi aquecida a temperatura

ambiente, agitada durante a noite, e evacuada até a secagem. O resíduo foi agitado em pentano (50mL) e centrifugado. O sobrenadante foi descartado. O sólido remanescente foi lavado uma segunda vez com pentano (50 mL), então extraído com cloreto de metileno e centrifugado. A solução foi levada para secagem a vácuo para fornecer um sólido laranja-avermelhado (4.3 g, 59.4% de rendimento).

11. Síntese de dicloreto de difenilmetilideno(η^5-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-ilideno)(η^5-2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)zircônio (C-2 na FIG. 2)

A 1-(3-(buten-3-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (40.5 g, 72.1 mmol) (L-4) suspenso em Et_2O (400 mL) foi lentamente adicionado n-BuLi (15.2 mL de 10 M em hexanos, 152 mmol) a 0°C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente, agitada durante a noite, e então adicionada via cânula a $ZrCl_4$ (18.5 g, 79.4 mmol) suspenso numa mistura de pentano (400 mL) e Et_2O (30 mL) a 0 °C em 15 minutos. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente, agitada durante um dia, e evacuada até a secagem. O resíduo foi agitado em pentano (300mL) e centrifugado. O sobrenadante foi descartado. O sólido remanescente foi lavado uma segunda vez com pentano (100 mL), e então extraído com cloreto de metileno e centrifugado. A solução foi levada para secagem a vácuo para fornecer um sólido laranja-avermelhado (38.1 g, 73.3% de rendimento).

12. Síntese de dicloreto de difenilmetilideno(η^5-(3-(penten-4-il) ciclopentadien-1-ilideno)(η^5-2,7-di-terc-butilfluoren-9-ilideno)zircônio (C-3 na FIG. 2)

A 1-(3-(penten-4-il)ciclopentadien-1-il)-1-(2,7-di-

terc-butilfluoren-9-il)-1,1-difenilmetano (34.7 g, 60.2 mmol) (L-5) dissolvido em Et_2O (300 mL) foi lentamente adicionado n-BuLi (52 mL de 2.5 M em hexanos, 130 mmol) a 0 °C. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente, agitada durante a noite, e então adicionada via cânula a $ZrCl_4$ (14.7 g, 63.1 mmol) suspenso numa mistura de pentano (250 mL) e Et_2O (20 mL) a 0 °C em 30 minutos. A mistura foi aquecida a temperatura ambiente, agitada durante um dia, e evacuada até a secagem. O resíduo foi agitado em pentano (200mL) e centrifugado. O sobrenadante foi descartado. O sólido remanescente foi lavado uma segunda vez com pentano (50 mL), e então extraído com cloreto de metileno e centrifugado. A solução foi levada para secagem a vácuo para fornecer um sólido laranja-avermelhado (33.5 g, 75.6%).

13. Procedimentos de Polimerização para os Exemplos 1-15

Os exemplos 1-15 na Tabela 1 ilustram ensaios de polimerização de etileno executados num reator autoclave de aço inoxidável de 3.785 litros a várias temperaturas, usando dois litros de diluente isobutano e um co-catalisador alquilalumínio e scavenger. Não foi adicionado hidrogênio. As soluções de metaloceno (2mg/mL) foram tipicamente preparadas por dissolução de 30 mg de metaloceno em 15 mL de tolueno. Um típico procedimento de polimerização é o seguinte. O composto alquilalumínio, o óxido sólido tratado, e a solução de metaloceno foram adicionados através de uma porta de carga, tipicamente nessa ordem, ao mesmo tempo que o vapor do isobutano era ventilado. Foi adicionada a quantidade apropriada de co-

monômero, como mostrado na Tabela 1. A porta de carga foi fechada e dois litros de isobutano foram adicionados. Os conteúdos do reator foram agitados e aquecidos até a temperatura de ensaio desejada. Foi alimentado etileno conforme necessário para manter a pressão especificada para a duração especificada de um ensaio de polimerização. O reator foi mantido à temperatura de ensaio desejada através da execução de um sistema automatizado de aquecimento e arrefecimento.

Após o tempo de polimerização atribuído, o fluxo de etileno foi parado, e o reator lentamente despressurizado e aberto para recuperar um polímero granular. Em todos os casos, o reator foi limpo sem qualquer indicação de escala de parede, revestimento ou outras formas de poluição. O polímero foi então removido e pesado, fornecendo os resultados listados nas Tabelas 1, acima.

Enquanto a invenção pode ser suscetível a várias modificações e formas alternativas, foram mostradas materializações específicas como forma de exemplo nos desenhos e são aqui descritas em detalhe. No entanto, deve ser entendido que a invenção não pretende ser limitada para as formas particulares apresentadas. Em vez disso, a invenção deve cobrir todas as modificações, equivalentes e alternativas que estão dentro do contexto e escopo da invenção conforme definido pelas seguintes reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição catalisadora contendo o produto de contato de um ansa-metaloceno e um ativador, caracterizada pelo fato de que:

o ansa-metaloceno contém um composto tendo a fórmula:

$$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1,$$

onde:

M^1 contém titânio, zircônio, ou háfnio;

X^1 e X^2 independentemente contêm um ciclopentadienil substituído, um indenil substituído, ou um fluorenil substituído;

um substituinte em X^1 e X^2 contém um grupo ponte tendo a fórmula E(Cyc), onde E é um átomo de carbono, um átomo de silício, um átomo de germânio, ou um átomo de platina, e E é ligado a X^1 e X^2, e onde Cyc é uma cadeia de carbono substituída ou não substituída de 4 a 6 átomos de carbono de comprimento com cada extremidade conectada a E para formar uma estrutura em anel;

um substituinte em X^1 ou X^2 contém um grupo alquil ou alquenil substituído ou não substituído;

X^3 e X^4 independentemente contêm: F, Cl, Br, ou I; um grupo hidrocarbil, H, ou BH_4; um grupo hidrocarbilóxido, um grupo hidrocarbilamina, ou um grupo trihidrocarbilsilil; OBR^A_2 ou SO_3R^A, onde R^A é um grupo alquil ou um grupo aril; e

o ativador contém:

um suporte ativador contendo um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, um mineral em camada, um suporte ativador com íons permutáveis, ou qualquer combinação dos mesmos;

um composto organoaluminoxano;

um composto organoboro ou um composto organoborato; ou qualquer combinação dos mesmos.

2. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que qualquer substituinte adicional no ciclopentadienil substituído, indenil substituído, fluorenil substituído, ou grupo alquil substituído é independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, a combinação de um grupo alifáticos e cíclico, um grupo oxigênio, um grupo enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico, grupo carbono, um grupo silício, um grupo boro, uma halida, ou hidrogênio.

3. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que se nem X^3 nem X^4 é um grupo hidrocarbil, H, ou BH_4, e o ativador não contém um composto organoaluminoxano, então a composição catalisadora contém o produto de contato do ansa-metaloceno, o ativador, e um composto organoalumínio tendo a fórmula:

$Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, onde:

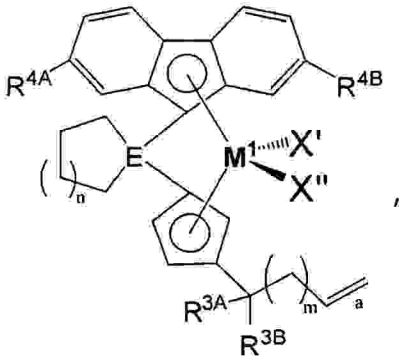
X^5 é um hidrocarbil;

X^6 é uma halida, um hidreto, um alcóxido ou um arilóxido; e

n é um número de 1 a 3, inclusive.

4. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que:

o ansa-metaloceno contém um composto tendo a fórmula:



onde:

M^1 é zircônio ou háfnio;

X' e X'' são independentemente F, Cl, Br, ou I;

E é C ou Si;

n é um integral de 1 a 3, inclusive;

R^{3A} e R^{3B} são independentemente um grupo hidrocarbil, um grupo trihidrocarbilsilil, ou hidrogênio;

a ligação 'a' é uma ligação simples ou dupla;

m é um integral entre 0 a 10, inclusive; e

R^{4A} e R^{4B} são independentemente um grupo hidrocarbil, ou hidrogênio; e

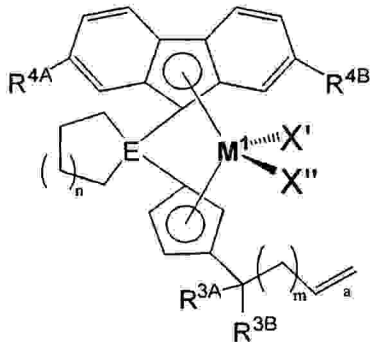
o ativador é um suporte ativador contendo um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, onde:

o óxido sólido é sílica, alumínio, sílica-alumínio, aluminofosfato, alumínio fosfato, zinco aluminato, heteropolitungstatos, titânio, zircônio, magnésio, bório, óxido de zinco, óxidos misturados dos mesmos, ou qualquer combinação dos mesmos; e

o ânion removedor de elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato substituído ou não substituído, arenosulfonato substituído ou não

substituído, alquilsulfato substituído ou não substituído, ou qualquer combinação dos mesmos.

5. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o ansa-metaloceno contém um composto tendo a fórmula:



,

onde:

M^1 é zircônio ou háfnio;

X' e X'' são independentemente F, Cl, Br, ou I;

E é C ou Si;

n é um integral de 1 a 3, inclusive;

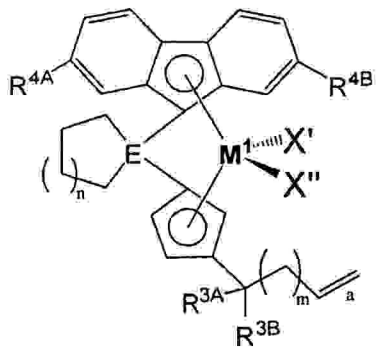
ligação 'a' é uma ligação simples ou dupla;

R^{3A} e R^{3B} são independentemente H, metil, etil, propil, allil, benzil, butil, pentil, hexil, ou trimetilsilil;

m é um integral de 1 a 6, inclusive; e

R^{4A} e R^{4B} são independentemente um grupo hidrocarbil ou hidrogênio.

6. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o ansa-metaloceno contém um composto tendo a fórmula:



,

onde:

M^1 é zircônio ou háfnio;

X' e X'' são independentemente Cl, Br, ou I;

E é C ou Si;

R^{3A} e R^{3B} são independentemente H ou metil;

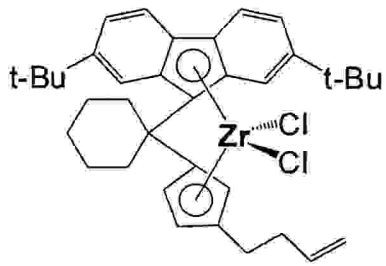
n é 1 ou 2;

ligação 'a' é um ligação simples ou dupla;

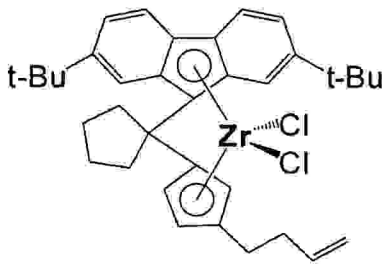
m é 1 ou 2; e

R^{4A} e R^{4B} são independentemente H ou t-butil.

7. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o ansa-metaloceno é



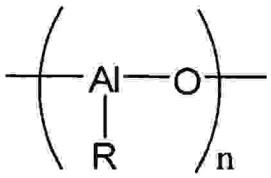
, ou



, ou qualquer combinação dos mesmos.

8. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o composto organoaluminoxano contém:

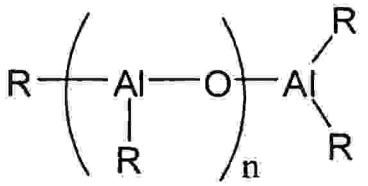
um aluminoxano cíclico tendo a fórmula:



,

onde R é um alquil linear ou ramificado e n é um integral de 3 a cerca de 10;

um aluminoxano linear tendo a fórmula:



,

onde R é um alquil linear ou ramificado e n é um integral de 1 a cerca de 50; ou

um aluminoxano em caixa tendo a fórmula $R^t_{5m+\alpha}R^b_{m-\alpha}Al_{4m}O_{3m}$, onde:

m é 3 ou 4;

α é igual a $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$, onde:

$n_{Al(3)}$ é o número de três átomos de alumínio coordenados;

$n_{O(2)}$ é o número de dois átomos de oxigênio coordenados; e

$n_{O(4)}$ é o número de 4 átomos de oxigênio coordenados;

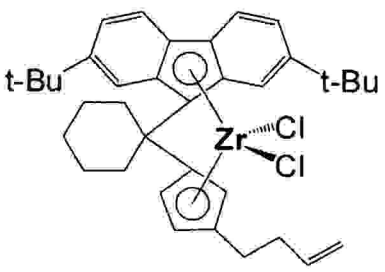
R^t representa um grupo alquil terminal linear ou ramificado; e

R^b represents um grupo alquil ponte linear ou ramificado; ou

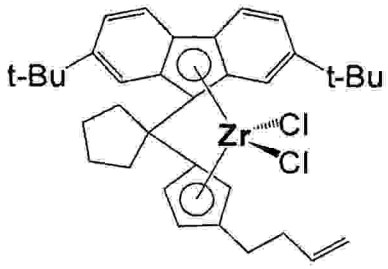
qualquer combinação dos mesmos.

9. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que:

o ansa-metaloceno contém



, ou



, ou qualquer combinação dos mesmos;

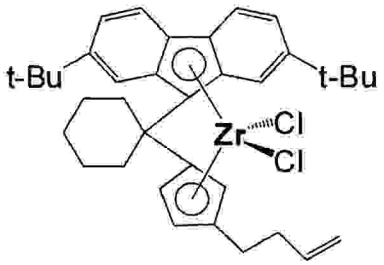
o ativador contém um óxido sólido sulfatado; e

o composto organoalumínio contém trietilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, ou qualquer combinação dos mesmos.

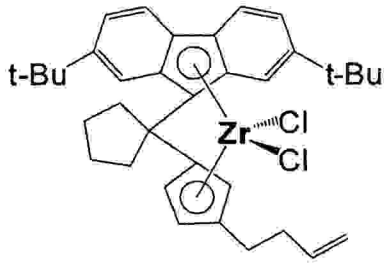
10. Composição catalisadora, de acordo com a

reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que:

o ansa-metaloceno contém



, ou



, ou

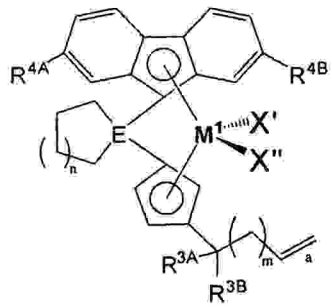
qualquer combinação dos mesmos;

o ativador contém alumínio sulfatado; e

o composto organoalumínio contém trietilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, ou qualquer combinação dos mesmos.

11. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que:

o ansa-metaloceno contém um composto tendo a fórmula:



,

onde:

M^1 é zircônio ou háfnio;

X' e X'' são independentemente H, BH_4, metil, fenil, benzil, neopentil, trimetilsililmetil, CH_2CMe_2Ph; CH_2SiMe_2Ph; $CH_2CMe_2CH_2Ph$; ou $CH_2SiMe_2CH_2Ph$;

E é C ou Si;

n é um integral de 1 a 3, inclusive;

R^{3A} e R^{3B} são independentemente um grupo hidrocarbil, um grupo trihidrocarbilsilil, ou hidrogênio;

a ligação 'a' é uma ligação simples ou dupla;

m é um integral entre 0 a 10, inclusive; e

R^{4A} e R^{4B} são independentemente um grupo hidrocarbil ou hidrogênio; e

o ativador contém um suporte ativador contendo um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, onde:

o óxido sólido é sílica, alumínio, sílica-alumínio, aluminofosfato, alumínio fosfato, zinco aluminato, heteropolitungstatos, titânio, zircônio, magnésio, bório, óxido de zinco, óxidos misturados dos mesmos, ou qualquer combinação dos mesmos; e

o ânion removedor de elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato substituído ou não substituído, arenosulfonato substituído ou não substituído, alquilsulfato substituído ou não substituído, ou qualquer combinação dos mesmos.

12. Método de polimerização de olefinas, caracterizado por compreender:

contatar uma α-olefina com uma composição catalisadora sob condições de polimerização para formar um polímero;

onde a composição catalisadora contém o produto de contato de um ansa-metaloceno e um ativador, onde:

o ansa-metaloceno contém um composto tendo a fórmula:

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, onde:

M^1 contém titânio, zircônio, ou háfnio;

X^1 e X^2 independentemente contêm um ciclopentadienil substituído, um indenil substituído, ou um fluorenil

substituído;

um substituinte em X^1 e X^2 contém um grupo ponte tendo a fórmula E(Cyc), onde E é um átomo de carbono, um átomo de silício, um átomo de germânio, ou um átomo de platina, e E é ligado a ambos X^1 e X^2, e onde Cyc é uma cadeia de carbono substituída ou não substituída de 4 a 6 átomos de carbono de comprimento com cada extremidade conectada em E para formar uma estrutura em anel;

um substituinte em X^1 ou X^2 contém um grupo alquil ou alquenil substituído ou não substituído;

X^3 e X^4 independentemente contêm: F, Cl, Br, ou I; um grupo hidrocarbil, H, ou BH_4; um grupo hidrocarbilóxido, um grupo hidrocarbilamino, ou um grupo trihidrocarbilsilil; OBR^A_2 ou SO_3R^A, onde R^A é um grupo alquil ou um grupo aril; e

o ativador contém:

um suporte ativador contendo um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, um mineral em camada, um suporte ativador com íons permutáveis, ou qualquer combinação dos mesmos;

um composto organoaluminoxano;

um composto organoboro ou um composto organoborato; ou qualquer combinação dos mesmos.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que se nem X^3 nem X^4 são um grupo hidrocarbil, H, ou BH_4, e o ativador não contém um composto organoaluminoxano, então a composição catalisadora contém o produto de contato do ansa-metaloceno, o ativador, e um composto organoalumínio tendo a fórmula:

$Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, onde:

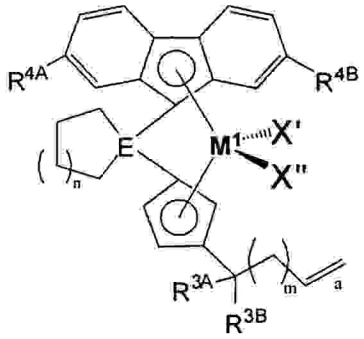
X^5 é um hidrocarbil;

X^6 é uma halida, um hidreto, um alcóxido ou um arilóxido; e

n é um número de 1 a 3, inclusive.

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

o ansa-metaloceno contém um composto tendo a fórmula:



, onde:

M^1 é zircônio ou háfnio;

X' e X'' são independentemente F, Cl, Br, ou I;

E é C ou Si;

n é um integral de 1 a 3, inclusive;

R^{3A} e R^{3B} são independentemente um grupo hidrocarbil, um grupo trihidrocarbilsilil, ou hidrogênio;

a ligação 'a' é uma ligação simples ou dupla;

m é um integral entre 0 a 10, inclusive; e

R^{4A} e R^{4B} são independentemente um grupo hidrocarbil ou hidrogênio; e

o ativador é um suporte ativador contendo um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, onde:

o óxido sólido é sílica, alumínio, sílica-alumínio, aluminofosfato, alumínio fosfato, aluminato de zinco, heteropolitungstatos, titânio, zircônio, magnésio, bório, óxido de zinco, óxidos misturados dos mesmos, ou qualquer combinação dos mesmos; e

o ânion removedor de elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, fluoroborato, fluorosulfato, trifluoroacetato, fosfato, fluorofosfato, fluorozirconato, fluorosilicato, fluorotitanato, permanganato, alcanosulfonato substituído ou não substituído, arenosulfonato substituído ou não substituído, alquilsulfato substituído ou não substituído, ou qualquer combinação dos mesmos.

15. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a α-olefina é contatada com a composição catalisadora em um sistema reator contendo um reator de carregamento não contínuo, um reator de suspensão, um reator de fase gasosa, um reator de solução, um reator de pressão elevada, um reator tubular, um reator de autoclave, ou qualquer combinação dos mesmos.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o reator de suspensão contém um reator de suspensão em anel, e onde o polímero formado é continuamente removido do reator.

17. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a α-olefina contém um monômero, ou um monômero e um co-monômero.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o monômero contém etileno.

19. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o co-monômero contém propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, ou qualquer combinação dos mesmos.

20. Processo para fabricação de um produto contendo uma poliolefina, o processo caracterizado por compreender:

a fabricação de um produto com pelo menos uma porção do mesmo contendo uma poliolefina, onde a poliolefina é produzida por um método compreendendo:

contatar uma α-olefina com a composição catalisadora sob condições de polimerização para formar um polímero;

onde a composição catalisadora contém o produto de contato de um ansa-metaloceno e um ativador, onde:

o ansa-metaloceno contém um composto tendo a fórmula: $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, onde:

M^1 contém titânio, zircônio, ou háfnio;

X^1 e X^2 independentemente contém um ciclopentadienil substituído, um indenil substituído, ou um fluorenil substituído;

um substituinte em X^1 e X^2 contém um grupo ponte tendo a fórmula E(Cyc), onde E é um átomo de carbono, um átomo de silício, um átomo de germânio, ou um átomo de platina, e E é ligado a X^1 e X^2, e onde Cyc é uma cadeia de carbono substituída ou não substituída de 4 a 6 átomos de carbono de comprimento com cada extremidade conectada a E para formar uma estrutura em anel;

um substituinte em X^1 ou X^2 contém um grupo alquil ou alquenil substituído ou não substituído;

X^3 e X^4 independentemente contêm: F, Cl, Br, ou I; um grupo hidrocarbil, H, ou BH_4; um grupo hidrocarbilóxido, um grupo hidrocarbilamino, ou um grupo trihidrocarbilsilil; OBR^A_2 ou SO_3R^A, onde R^A é um grupo alquil ou um grupo aril; e

o ativador contém:

um suporte ativador contendo um óxido sólido tratado com um ânion removedor de elétrons, um mineral em camada,

um suporte ativador com íons permutáveis, ou qualquer combinação dos mesmos;

um composto organoaluminoxano;

um composto organoboro ou um composto organoborato; ou qualquer combinação dos mesmos; e

formando a poliolefina num produto final.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que se nenhum de X^3 nem X^4 é um grupo hidrocarbil, H, ou BH_4, e o ativador não contém um composto organoaluminoxano, então a composição catalisadora contém o produto de contato do ansa-metaloceno, o ativador, e um composto organoalumínio tendo a fórmula:

$Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, onde:

X^5 é um hidrocarbil;

X^6 é uma halida, um hidreto, um alcóxido ou um arilóxido; e

n é um número de 1 a 3, inclusive.

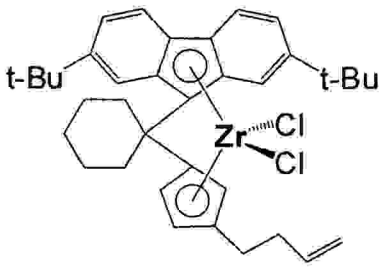
22. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a formação contém pelo menos um de extrusão, moldagem a sopro, moldagem por injeção, extrusão por folha, moldagem rotativa, termoformação, sopragem de folha, sobreposição de filme em camadas, ou extrusão de perfil.

23. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a α-olefina contém um monômero, ou um monômero e um co-monômero, onde o monômero contém etileno.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o co-monômero contém propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-

octeno, ou qualquer combinação dos mesmos.

25. Ansa-metaloceno caracterizado por ter a fórmula geral de:



, ou

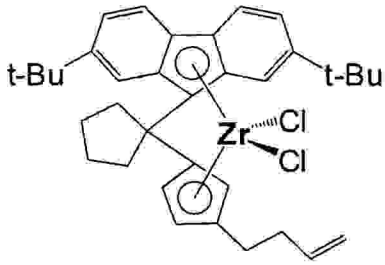
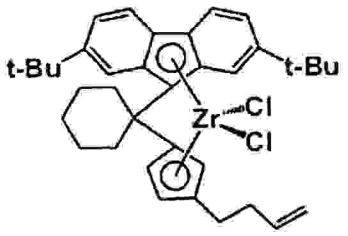
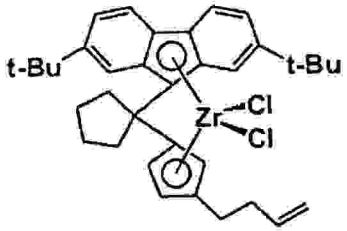


FIG. 1

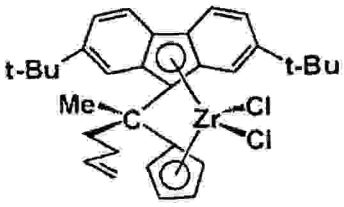


I-1

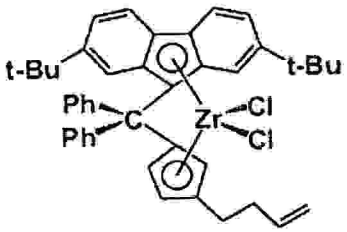


I-2

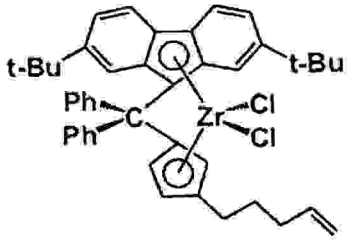
FIG. 2



C-1



C-2



C-3

RESUMO

CATALISADORES DE POLIMERIZAÇÃO PARA PRODUZIR POLÍMEROS COM ELEVADA INCORPORAÇÃO DE COMONÔMERO

As presentes técnicas se relacionam com composições catalisadoras, métodos, e polímeros englobando um composto metaloceno do Grupo 4 contendo ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil em ponte, tipicamente em combinação com um co-catalisador, e um ativador. Os ligantes do tipo η^5-ciclopentadienil em ponte estão conectados por um substituinte cíclico. Os catalisadores das presentes técnicas podem ser mais eficazes na incorporação de comonômeros na estrutura de um polímero de poliolefina.