REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1013814-5

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1013814-5

(22) Data do Depósito: 15/06/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 12/04/2016

(51) Classificação Internacional: C08F 10/14; C10G 50/02; C10M 107/10.

(30) Prioridade Unionista: US 61/187,334 de 16/06/2009.

(54) Título: MÉTODO DE OLIGOMERIZAÇÃO E MÉTODO PARA PRODUZIR UMA POLIALFAOLEFINA

(73) Titular: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP. Endereço: 10001 SIX PINES DRIVE THE WOODLANDS TX 77380, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: BROOKE L. SMALL; KENNETH D.HOPE; QING YANG; MAX P. MCDANIEL; WILLIAM B. BEAULIEU; EDUARDO J. BARALT; ERIC J. NETEMEYER; BRUCE KREISCHER; RICHARD M. BUCK; ALBERT P. MASINO.

(87) Publicação PCT: WO 2010/147993 de 23/12/2010

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 15/06/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 05/11/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

MÉTODO DE OLIGOMERIZAÇÃO E MÉTODO PARA PRODUZIR UMA POLIALFAOLEFINA

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS CORRELATOS

O presente pedido reivindica prioridade e o benefício do pedido de patente norte americano provisório 61/187,334, arquivado em 16 de junho de 2009 que pela presente é aqui incorporado por referência em sua totalidade.

CAMPO TÉCNICA DA INVENÇÃO

A presente descrição se refere à oligomerização de alfa olefinas catalisadas com metaloceno para formar oligômeros de alfa olefina e sua hidrogenação para polialfa olefinas que têm utilidade em lubrificantes sintéticos e modificadores de viscosidade.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Mono-1-olefinas (alfa olefinas) incluindo etileno podem ser polimerizados com sistemas catalisadores empregando titânio, zircônio, vanádio, cromo ou outros metais impregnados em uma variedade de veículos, frequentemente na presença de ativadores. Esses sistemas catalisadores podem ser úteis tanto para a homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com comonômeros, tais como propileno 1-buteno, 1-hexeno, ou alfa olefinas mais elevadas. Em virtude da importância deste processo para o preparo de materiais funcionais, existe uma necessidade e uma pesquisa constante para desenvolver novos catalisadores de polimerização de olefina, processos de ativação de

catalisadores e métodos de fazer e usar catalisadores que forneçam atividades catalíticas aprimoradas, seletividades ou novos materiais poliméricos adequados a finalidades específicas.

Um tipo de um sistema de catalisador de transição baseado em metal emprega compostos metaloceno frequentemente contatados com um ativador, tal como um metilaluminoxano (MAO) para formar um catalisador de oligomerização. Contudo, para alcançar as desejadas elevadas atividades de oligomerização, grandes quantidades de metilaluminoxano dispendiosas são tipicamente necessárias para formar os catalisadores ativos de metaloceno. Esta característica foi um impedimento para a comercialização de sistemas catalisadores de mataloceno. Portanto, são necessários melhorias em sistemas catalisadores e nos métodos de produção do catalisador para prover as desejadas atividades de oligomerização a custos comerciais razoáveis. Além disso, permanecem importantes desafios n desenvolvimento de catalisadores que possam prover polímeros ou oligômeros com as desejadas propriedades que podem ser ajustadas ou mantidas dentro de uma faixa de especificações desejada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta descrição abrange oligômeros de alfa olefinas, oligômeros de alfa olefinas hidrogenados (Também denominados poli alfa olefinas ou PAO em toda essa descrição), métodos de produção de oligômeros de alfa olefina, métodos de produzir oligômeros hidrogenados de alfa olefinas, sistemas catalisadores e métodos para o preparo dos sistemas catalisadores. Particularmente, a presente descrição provê homooligômeros de alfa olefina (homopolímeros), homooligômeros hidrogenados de alfa olefinas, cooligômeros de

alfa olefina (ou copolímeros) ou cooligômeros hidrogenados de alfa olefinas, nos quais os monômeros de alfa olefina não incluem etileno. No decurso do exame de catalisadores de polimerização de olefinas baseado em metaloceno foi descoberto que a oligomerização de olefinas de alfa olefinas mais altas (C_3 mais altas) poderia ser realizado empregando-se metalocenos e componentes catalisadores correlatos nos quais os metalocenos podem ser empregados juntamente com um ativador que compreende um óxido sólido quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron.

A oligomerização de alfa olefina pode ser realizada, empregando-se uma alfa olefina e um sistema catalisador no qual o sistema catalisador é um sistema baseado em metaloceno. Em um aspecto o sistema catalisador compreende um metaloceno e um ativador. Em um aspecto o ativador compreende um óxido sólido quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron. Em um aspecto, o ativador pode ser uma aluminoxana (por exemplo, metil aluminoxana (MAO) ou metil aluminoxana modificado (MMA)). Em outro aspecto, os resultantes oligômeros hidrogenados de alfa olefinas podem ser caracterizados como tendo um elevado índice de viscosidade; alternativamente, tendo um índice elevado de viscosidade e um reduzido ponto de derramamento. Estas características atribuem utilidade particular desse PAOs em composições lubrificantes. Além disso, os métodos aqui revelados provêm um processo para ajustar uma viscosidade ou selecionar uma faixa de viscosidade desejada, regulando-se determinada oligomerização ou parâmetros de processamento. As vantagens econômicas iniciais deste processo para prover composições lubrificantes são aparentes.

De acordo com um aspecto desta descrição, é oferecido um método de oligomerização que compreende:

a) contatar um monômero de alfa olefina e um sistema catalisador, compreendendo sistema catalisador, ao menos um metaloceno e um óxido sólido quimicamente tratado; e

b) compondo um produto oligomérico em condições de oligomerização.

De acordo com um aspecto desta descrição, é oferecido um método de oligomerização que compreende:

a) contatar um monômero de alfa olefinas e um sistema catalisador, compreendendo o sistema catalisador.

1) ao menos um metaloceno

2) ao menos um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado e

3) ao menos um segundo ativador; e

b) formando um produto oligomérico em condições de oligomerização.

Em uma conformação, o óxido sólido quimicamente tratado pode ser sílica-alumina fluoretada. Em uma conformação, o segundo ativador pode compreender composto organo alumínio, além disso, o monômero alfa olefina e o sistema catalisador podem ser contatados pelos passos da contatação simultânea do monômero de alfa olefina, do metaloceno, do primeiro ativador e do segundo ativador. Alternativamente, o monômero de alfa olefina e o sistema catalisador podem ser contatados de qualquer ordem sem limitação.

Em um aspecto a presente descrição provê uma polialfa olefina, tendo uma viscosidade cinemática de 100 °C de 20 cSt até 1.200 cSt. Em outro aspecto, esta descrição provê uma polialfa olefina tendo um ponto de derramamento inferior a -20 °C. Em algumas conformações esta descrição provê uma polialfa olefina tendo uma viscosidade cinemática de 100 °C de 20 cSt até 270 cSt e um ponto de derramamento inferior a -30 °C. Outras propriedades úteis como peso molecular Mw,

peso molecular Mn, índice de polidispersidade, estabilidade ao cisalhamento, propriedades de cristalização, tacticidade e índice de Bernoulli (B) são descritos. Em um aspecto os PAOs aqui revelados podem compreender sumariamente oligômeros integrais. Em uma conformação, a PAO aqui revelada pode compreender oligômeros integrais nos quais há menos de 100 erros por 1000 monômeros de alfa olefinas.

Em um aspecto, o monômero alfa olefina pode compreender, separadamente ou em qualquer combinação, uma alfa olefina normal de C_3 a C_{70}; alternativamente alfa olefinas normais de C_4 a C_{20}. Em uma conformação, o monômero de alfa olefina pode compreender 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno ou qualquer combinação dos mesmos.

Uma composição lubrificante compreendendo uma composição de polialfa olefina, preparada de acordo com a presente descrição, também é fornecida. A composição lubrificante pode consistir essencialmente da composição PAO com ou sem aditivos, como desativadores de metal, detergentes, dispersantes, antioxidantes e semelhantes.

Esta descrição também oferece um método para produzir uma polialfa olefina, que compreende: a) contatar o monômero alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo metaloceno; e b) formar um produto oligomérico em condições de oligomerização. O método de produção da polialfa olefina pode também compreender a separação de um efluente de reator visando produzir um produto oligomérico pesado e fazer a hidrogenação do produto oligomérico pesado para produzir a polialfa olefina. O sistema catalisador pode também incluir um ativador ou uma combinação de ativadores; alternativamente, o sistema catalisador pode estar substancialmente desprovido de um ativador. Em algumas conformações, o sistema catalisador pode também compreender

um ativador. Em algumas conformações, o ativador pode ser uma alumoxana (por exemplo, metil alumoxana ou metil alumoxana modificada), ou um composto trialquil alumínio, um composto de hidreto de alquil alumínio, um composto haleto alquil alumínio, um composto organo zinco, um composto organo magnésio, um composto organo lítio, um composto organo boro, um composto iônico ionizante, um composto borato ou um composto aluminato ou uma combinação dos mesmos.

Em um aspecto, o ativador pode compreender um óxido sólido quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron. Em algumas configurações, o óxido sólido quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron pode incluir alumina fluoretada, alumina cloretada, alumina sulfatada, sílica alumina fluoretada, sílica alumina cloretada, sílica zircônia fluoretada ou suas combinações. Portanto, esta descrição compreende um método de produzir polialfa olefinas compreendendo:

a) contatar uma alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo:

metaloceno; e

um ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron; e

b) formar o produto oligomérico em condições oligomerização.

Quando um óxido sólido quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron for empregado como ativador, poderá ser usado separadamente ou em combinação com ativadores adicionais. Exemplos de ativadores podem ser empregados em combinação com m óxido sólido quimicamente tratado incluindo, porém, sem restrição, uma alumoxana (por exemplo, metil alumoxana ou uma metil alumoxana modificada), um composto trialquil alumínio, um composto hidreto alquil alumínio, um

composto haleto alquil alumínio, um composto organo zinco, um composto organo magnésio, um composto organo lítio, um composto organo boro, um composto iônico ionizante, um composto borato, ou um composto aluminato ou qualquer de suas combinações.

Ouro aspecto desta descrição provê um método para produzir um produto oligomérico que pode também adicionalmente ser processado por uma poli alfa olefina, na qual qualquer combinação de monômero alfa olefina, metaloceno, óxido sólido, ânion retirante de elétron ou qualquer outro ativador pode ser contatado antes do seu emprego no processo catalítico. Neste aspecto, qualquer passo ou passos de pré-contatação podem ser realizados durante qualquer período de tempo, até o passo de contatar a alfa olefina a ser oligomerizada e o sistema catalisador visando iniciar a oligomerização de alfa olefina.

Uma ampla faixa de compostos metaloceno é indicada para ser usada nos métodos aqui revelados. O termo "metaloceno" é aqui definido sendo geralmente destinado a incluir compostos que contém ao menos um ligante ligado-pi $\eta^{x\geq 5}$. De maneira geral, ligantes ligados-pi $\eta^{x\geq 5}$ podem ser um η^5-ciclopentadienila, η^5-indenila, η^5-fluorenila, η^5-alcadienila- ou ligantes η^6-boratabenzeno. Ligantes ligados-pi $\eta^{x\geq 5}$ também são mencionados como ligantes do Grupo I nesta descrição. Portanto, compostos que incluem um único ligante ligado-pi $\eta^{x\geq 5}$ são cobertos pela expressão "metaloceno" conforme usado nesta descrição. Em um aspecto, o metal dos metaloceno pode compreender o metal do Grupo 4, 5 ou 6. Metalocenos adequados podem compreender um metal selecionado de titânio, zircônio, titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, ou tungstênio. Qualquer

substituinte ou substituintes do ligante ligado-pi $\eta^{x\geq 5}$ que não eliminam completamente a atividade do sistema catalisador resultante é coberto por esta descrição. Metalocenos desta descrição podem também compreender ligantes do grupo II que são exclusivos de ligantes $\eta^{x\geq 5}$ ligados-pi. Os ligantes $\eta^{x\geq 5}$ ligados-pi podem incluir formalmente ligantes monoaniônicos que ocupam um sítio de coordenadas simples no metal. Esses ligantes monoaniônicos podem incluir haletos, hidretos, ligantes hidrocarbila, ligantes hidrocarboxi e ligantes aminila.

Metalocenos adequados incluem aqueles que compreendem ligantes múltiplos. Em algumas configurações, os ligantes de um metaloceno contendo ligantes múltiplos podem não ter ponte; alternativamente os ligantes de um metaloceno contendo ligantes múltiplos, podem ser interligados por um grupo ligante. Por exemplo, compostos metalocenos adequados para uso nos sistemas catalisadores incluem metalocenos nos quais o metaloceno contém dois ligantes Grupo I (ligantes $\eta^{x\geq 5}$ ligados-pi) que são conectados por um grupo de conexão. Outros metalocenos adequados incluem aqueles nos quais um ligante do Grupo I (ligante $\eta^{x\geq 5}$ ligado-pi) pode ser conectado por um grupo ligante a um ligante do Grupo II.

Esta descrição também oferece novos sistemas catalisadores para o preparo de um produto oligomérico (que pode também ser processado adicionalmente para forma de poli alfa olefinas), novos métodos para o preparo de sistemas catalisadores e métodos para a oligomerização de alfa olefinas que resultam em produtividade aperfeiçoada em a necessidade de empregar grandes concentrações excessivas de ativadores dispendiosos, tais como metil aluminoxanas ou metil aluminoxanas modificadas.

Adicionalmente, a presente descrição abrange um processo que compreende a contatação de ao menos um monômero e o sistema catalisador pós-contatado em condições de oligomerização para produzir o oligômero. Assim sendo, esta descrição oferece métodos para oligomerizar olefinas, empregando os sistemas catalisadores preparados conforme aqui descritos.

Esta e outras conformações e aspectos dos oligômeros alfa olefina e do processo de oligomerização são descritas mais detalhadamente na descrição detalhada e nas reivindicações e nas demais descrições aqui oferecidas.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

Na Figura 1 aparece uma plotagem da viscosidade dinâmica de escaneamento de Brookfield (cP) versus temperatura (°C) de uma mistura de poli alfa olefina de oligômeros hidrogenados 1-octeno de acordo com esta descrição, tendo uma viscosidade cinemática de 100 °C de 38.8 cSt comparado com um PAO comercialmente distribuído e produzido de 1-deceno, tendo aproximadamente a mesma viscosidade cinemática (PAO 40). Identificação de amostra: A, Mistura B-2, Mistura de oligômeros hidrogenados de 1-octeno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 38.8 cSt; B, PAO 40 comercialmente disponível. Ver as Tabelas 6 e 7 quanto ao preparo de amostras e propriedades.

A Figura 2 fornece uma plotagem da viscosidade dinâmica de escaneamento de Brookfield (cP) versus temperatura 0 °C de uma mistura de poli alfa olefina de oligômeros hidrogenados de 1-octeno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 99.3 cSt, comparado com um PAO comercialmente disponível e produzido de 1-deceno, tendo quase a mesma viscosidade cinemática (PAO 100). Identificação da amostra: A, Mistura

B-3, Mistura de oligômeros hidrogenados de 1-octeno tendo 100 °C de viscosidade cinemática de 100 cSt; B, PAO 100 comercialmente disponível. Ver as Tabelas 6 e 7 quanto ao preparo e propriedades de amostras.

A Figura 3 oferece os resultados de uma análise RPVOT (Teste de Oxidação em Veículo Pressurizado Rotativo) da estabilidade da oxidação dos oligômeros hidrogenados de 1-octeno medido de acordo com a ASTM D2272. O lote de estabilidade oxidativa de pressão de oxigênio (PSIG) versus o tempo (minutos) para ilustrar a estabilidade oxidativa comparativa de oligômeros hidrogenados 1-octeno, preparados com o emprego de metaloceno e um sistema catalisador de óxido sólido quimicamente tratado, em comparação com PAOs comercializados. Identificação de amostra: A, Mistura B-2, Mistura de oligômeros hidrogenados 1-octeno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 38.8 cSt; B, oligômeros hidrogenados 1-octeno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 121 cSt (oligômeros hidrogemados a 210 °C); C, oligômeros hidrogenados 1-octeno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 121 cSt (oligômeros hidrogenados a 165 °C); D, PAO 40 comercializado e produzido de 1-deceno; E, PAO 100 comercializado e produzido de 1-deceno. Analisar as Tabelas 6 e 7 quanto ao preparo e propriedades de amostras.

A Figura 4 ilustra o efeito do metaloceno do sistema catalisador de oligomerização sobre a viscosidade cinemática de 100 °C de oligômeros hidrogenados produzidos empregando o sistema catalisador de oligomerização e os procedimentos aqui descritos. Figura 4 apresenta a viscosidade dinâmica entre (cP) versus temperatura (°C) de uma série de oligômeros hidrogenados, produzidos empregando diferentes sistemas catalisadores metaloceno de oligomerização e polialfa olefinas comercializadas com viscosidade cinemática de 40 cSt

a 100 °C. Identificação de amostra: A, oligômeros hidrogenados 1-deceno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 41 cSt preparado com o emprego de metaloceno J (Exemplo 8 - Sequência 5); B, oligômeros hidrogenados 1-octeno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 43.8 cSt preparados com o emprego de metaloceno N (Exemplo 8 - Sequência 6); C, oligômeros hidrogenados 1-octeno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 37 cSt preparados com o emprego de metaloceno L (Exemplo 8 - Sequência 7) ; D, PAO 40 comercializado; E, Mistura B-2, Mistura de oligômeros hidrogenados 1-octeno tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 38.8 cSt. Ver Tabelas 6 e 7 quanto ao preparo e propriedades de amostras.

A Figura 5 ilustra o efeito do metaloceno do sistema catalisador de oligomerização sobre a viscosidade cinemática a 100 °C de oligômeros hidrogenados produzidos com emprego do sistema catalisador de oligomerização e procedimentos aqui descritos. A Figura 5 traça a viscosidade dinâmica (cP) versus temperatura (°C) de uma série de oligômeros hidrogenados, produzidos com um emprego de diferentes sistemas catalisadores de oligomerização de metaloceno e polialfa olefinas comercializadas, tendo viscosidade cinemática de 100 cSt a 100 °C. Identificação de amostra: A, oligômeros hidrogenados 1-octeno tendo viscosidade cinemática a 100 °C de 118 cSt preparado com o emprego de metaloceno J (Exemplo 8 - Sequência 10); B, oligômeros hidrogenados 1-deceno tendo viscosidade cinemática a 100 °C de 100.5 cSt preparado com o emprego de metaloceno J (Exemplo 8 - Sequência 11); C, oligômeros hidrogenados 1-octeno tendo viscosidade cinemática a 112.7 °C de 43.8 cSt preparado com o emprego de metaloceno B (Exemplo 8 - Sequência 12); D, PAO

100 comercializado. Analisar as Tabelas 6 e 7 quanto ao preparo e propriedades de amostras.

A Figura 6 oferece um DSC de PAO produzido com o emprego de 1-octeno de acordo com a Experiência 8-Sequência 6. O DSC revela que não há uma cristalização discernível de acordo com o método DSC aqui descrito.

A Figura 7 oferece um DSC de PAO produzido com o emprego de 1-deceno de acordo com a Experiência 8-Sequência 5. O DSC revela que não há uma cristalização discernível de acordo com o método DSC aqui descrito.

A figura 8 oferece um DSC de PAO produzido com o emprego de 1-octeno de acordo com a Experiência 8-Sequência 10. O DSC revela que não há uma cristalização discernível de acordo com o método DSC aqui descrito.

A Figura 9 oferece um DSC de PAO produzido com o emprego de 1-deceno de acordo com a Experiência 8-Sequência 11. O DSC revela que se verifica uma pequena cristalização perceptível de acordo com o método DSC aqui descrito.

A Figura 10 oferece um DSC de PAO produzido com o emprego de 1-octeno de acordo com a Experiência 8-Sequência 12. O DSC revela que não há uma cristalização discernível de acordo com o método DSC aqui descrito.

A Figura 12 oferece um DSC de PAO 100 comercial. O DSC revela que existe uma cristalização perceptível de acordo com o método DSC aqui descrito.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Descrição Geral

A presente descrição provê para oligômeros derivados de uma alfa olefina (também mencionada como oligômeros alfa olefinas) oligômeros hidrogenados (também descritos em todo esse trabalho como poli alfa olefinas ou PAOs), métodos de produzir os oligômeros de alfa olefinas, métodos para produzir os PAOs, sistemas catalisadores e métodos de produção de sistemas catalisadores. Particularmente, a presente descrição abrange a polioligomerização de uma ou mais alfa olefinas empregando um sistema catalisador que compreende um metaloceno. O sistema catalisador pode também compreender um ou mais ativadores. Um tipo de ativador que pode ser particularmente útil é um óxido sólido que foi quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron que é aqui integralmente descrito. O óxido sólido que foi quimicamente tratado com um anion retirante de elétron também pode ser mencionado em toda esta descrição como um óxido sólido quimicamente tratado (CTSO), um superácido sólido (SSA), ou um suporte de ativador e estes termos são usados de uma forma alternada. Outros ativadores podem ser empregados com os metalocenos no sistema catalisador, ou isolados, em combinação com o SSA ou em qualquer combinação com ao menos um outro ativador. Assim, a título de exemplo, o sistema catalisador pode compreender ao menos um metaloceno, o primeiro ativador, e um segundo ativador. Em um aspecto, o primeiro ativador pode compreender e consistir essencialmente de um óxido sólido quimicamente tratado e o segundo ativador pode compreender o consistir essencialmente de um composto organo alumínio. Em uma conformação não restritiva, o óxido sólido tratado quimicamente pode ser sílica-alumina fluoretada, e o segundo ativador pode ser um composto

trialquil alumínio (por exemplo, alumínio trietila e/ou alumínio triisobutila).

Essas oligomerizações de alfa olefinas baseadas em metaloceno oferecem oligômeros de olefina e finalmente polialfa olefinas com propriedades particularmente úteis. As oligomerizações de alfa olefinas baseadas em metaloceno permitem a variedade nas propriedades dos oligômeros e dos PAOs na base do sistema catalisador e/ou condições de oligomerização entre outros fatores aqui descritos. Por exemplo, determinada propriedades dos homoligômeros 1-octeno produzidos de acordo com esta descrição e PAOs produzidos pela hidrogenação de homooligômeros, podem ser selecionados regulando-se a temperatura em que a oligomerização está sendo realizada. Além disso, este controle se estende no sentido de controlar a viscosidade do produto e o ponto de derramamento de tal maneira que possa ser preparado PAOs de alto valor tendo viscosidade cinemática a 100 °C de 100 cSt e/ou 40 cSt que podem assim ser preparados.

Definições

Para definir mais claramente os termos aqui empregados, são fornecidas as seguintes definições. Exceto indicação em contrário, as seguinte definições se aplicam a esta descrição. Se um termo for usado nesta descrição, porém, não for especificamente aqui definido, a definição se originará do IUPAC Compendium of Chemical Terminology, segunda edição, 1997. Enquanto que aquela definição não estabelecer conflito com qualquer outra descrição ou definição aqui aplicadas, ou tornar indefinida ou inviabilizada qualquer reivindicação a que tal de definição for aplicada. Na medida em que qualquer definição ou uso estipulado por qualquer documento aqui incorporado por meio de referência, estabelecer conflito

com a definição ou uso aqui estipulados, a definição ou uso fornecidos aqui terão precedência.

Com relação à expressão de termos ou frase transitórias, o termo transitório "compreendendo" que é sinônimo de "incluindo" ou "contendo" ou "caracterizado por", é inclusive ou indefinido e não exclui passos adicionais, elementos não receitados ou métodos. A fase transitória "consistindo de" exclui qualquer elemento, passo, o ingrediente não especificados na reivindicação. A frase transitória "consistindo essencialmente de" limita o escopo de uma reivindicação para os materiais especificados ou passos e aqueles que não afetam de modo importante as características básicas e inovadoras da invenção reivindicada. Uma reivindicação "consistindo essencialmente de" ocupa um terreno intermediário entre reivindicações fechadas que são escritas em um formato de "consistindo de" e reivindicações totalmente abertas que são redigidas em um formato "compreendendo". Exceto indicações em sentido contrário ao descrever um composto ou composição "consistindo essencialmente de" não deve ser interpretado como "compreendendo", porém, pretende descrever o componente citado que inclui materiais que não alteram de modo significativo a composição ou o método ao qual o termo está sendo aplicado. Por exemplo, uma matéria prima consistindo essencialmente de um material a pode incluir impurezas tipicamente presentes em uma amostra comercializada ou disponível no comércio do composto ou composições receitadas. Quando uma reivindicação incluir uma característica diferente e/ou uma classe de características (por exemplo, um passo de um método, características de matéria prima e/ou características de produto entre outras possibilidades), os termos transitórios compreendendo, consistindo essencialmente

de, e consistindo de, se aplicam apenas à categoria da classe em relação a qual estão sendo utilizados, sendo possível ter diferentes termos transitórios ou frases empregados com diferentes características dentro de uma reivindicação. Por exemplo, um método pode compreender vários passos citados (e outros passos não citados), porém, empregam um preparo de sistema catalisador que consiste de passos específicos, porém, utilizam um sistema catalisador que compreende componentes mencionados e outros componentes não mencionados. Enquanto que composições e métodos são descritos em termos de "compreendendo" vários componentes ou passos, as composições e os métodos podem também "consistir essencialmente de" ou "consistir de" dos vários componentes ou passos.

As expressões "a," "an" e "the" são destinadas, exceto indicado em contrário, no sentido de incluírem alternativas no plural, por exemplo, ao menos uma. Por exemplo, a descrição de "um metaloceno" significa abranger um metaloceno, ou misturas, ou combinações de mais do que um metaloceno exceto indicação diferente.

Grupos de elementos da tabela são indicados, empregando-se esquema de numeração indicado na versão da tabela periódica dos elementos publicada em Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. Em alguns casos um grupo de elementos pode ser indicado empregando um nome comum designado ao grupo, por exemplo, metais alcalinos para elementos do grupo 1, metais terrosos alcalinos para elementos do grupo 2, metais de transição para elementos do grupo 3-12 e halogêneos ou haletos para elementos do grupo 17.

Para qualquer composto particular aqui descrito, a estrutura geral ou nome apresentado também pretende abranger os isômeros estruturais, isômeros conformacionais e estereoisomeros que podem surgir de um conjunto particular de

substituintes, exceto indicação em contrário. Assim, uma referência geral a um composto inclui todos os isômeros estruturais exceto expressamente indicado em sentido contrário; por exemplo, uma referência generalizada a um pentano inclui n-pentano, 2-metil-butano e 2,2-dimetilpropano. Adicionalmente, a referência a uma estrutura generalizada ou nome abrange todos os enantiômeros, diastereômeros e outros isômeros óticos sejam em formas enantioméricas ou racêmicas, bem como misturas de estereoisômeros conforme o contexto permitir ou exigir. Para qualquer fórmula particular ou nome que estiver sendo apresentado, qualquer fórmula geral ou nome apresentado também compreendem todos os isômeros conformacionais, regioisômeros e estereoisômeros que podem surgir de um conjunto particular de substituintes.

Em um aspecto ou "grupo" químico pode ser definido ou descrito de acordo com a forma em que o grupo é formalmente derivado de um composto de referência ou "parente", por exemplo, pelo número de átomos hidrogênio que são formalmente removidos do composto de origem para gerar o grupo, mesmo que aquele grupo não esteja literalmente sintetizado desta maneira. Esses grupos podem ser empregados como substituintes ou coordenados ou ligados a átomos de metal. A título de exemplo, um "grupo alquila" formalmente pode ser derivado pela remoção de um átomo hidrogênio de um alcano, enquanto que um "grupo alquileno" formalmente pode ser derivado pela remoção de dois átomos hidrogênio de um alcano. Além disso, um termo mais generalizado poderá ser empregado par abranger uma variedade de grupos que são formalmente derivados pela remoção de qualquer número ("um ou mais") de átomos hidrogênio de um composto de origem que neste exemplo pode ser descrito como "grupo alcano" e que abrange um "grupo

alquila", um "grupo alquileno", e materiais tendo três ou mais átomos hidrogênio conforme necessário para a situação, sendo removidos de um alcano. Em toda a descrição no sentido de que um substituinte, ligante, ou outra fração química possam constituir um "grupo"particular, implica em que as normas bem conhecidas da estrutura química e de ligas são seguidas quando aquele grupo for empregado conforme descrito. A título de exemplo, se um composto metaloceno com a fórmula (eta-5-C_5H_5)$_2$Zr(CH_3)(X) for descrito e for revelado que X pode ser um "grupo alquila", ou um "grupo alquileno", ou um "grupo alcano", são seguidas as normas normais de valência e de ligas. Ao descrever um grupo como sendo "derivado de", "derivado", "formado por", ou "formado a partir de", essas expressões são usadas em um sentido formal e não pretendem refletir quaisquer métodos sintéticos específicos ou procedimentos exceto especificado em sentido contrário, o que o contexto ou requeira de modo diferente. A nomenclatura de liga "eta-5" também é escrita em "η^5-" em todo este trabalho.

Muitos grupos são especificados de acordo com átomo que está ligado ao metal ou ligado a outra fração química como substituinte, tal como um "grupo de liga de oxigênio" que também é denominado "grupo oxigênio". Por exemplo, um grupo ligado oxigênio inclui espécies tais como hidrocarboxi (-OU onde R é um grupo hidrocarbila) alcóxido (-OU onde R é um grupo alquila), arilóxido (-OAR onde AR é um grupo arila), ou seus análogos substituídos que funcionam como ligantes ou substituintes no sítio especificado. Também, exceto especificado de outra maneira, qualquer grupo contendo carbono para o qual o número de átomos carbono não é especificado pode ter de acordo com a prática química adequada 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, ou 30

átomos carbono ou qualquer faixa ou combinação de faixas entre esses valores. Por exemplo, exceto especificados de modo diferente, qualquer grupo contendo carbono pode ter de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 25 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 15 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono, ou de 1 a 5 átomos de carbono e assim por diante. Além disso, outros identificadores ou termos qualificadores podem ser empregados para indicar a presença ou a ausência de um substituinte particular, uma regioquímica e/ou estereoquímica particular, ou a presença ou ausência de uma estrutura subjacente ramificada ou backbone.

O termo "substituído" quando usado para descrever um grupo, por exemplo, ao se referir a um análogo substituído de um grupo específico, pretende descrever qualquer fração não hidrogênio que formalmente substitui um hidrogênio naquele grupo, pretende ser não restritivo. Um grupo ou grupos também pode ser mencionado aqui como "insubstituído" ou por termos equivalentes tais como "não substituído" que se referem ao grupo original onde a fração não hidrogênio não substitui um hidrogênio dentro daquele grupo. "Substituído" pretende ser não restritivo e inclui substituintes inorgânicos ou substituintes orgânicos como é compreendido por um especialista qualificado nesta técnica.

Um "oligômero(s) alfa olefina", "produto(s) de oligômero alfa olefina", "produto(s) oligoméricos" ou "produtos de oligomerização" e semelhantes termos são usados para fazer referência ao conjunto de dímeros de alfa olefina, trimeros de alfa olefina e oligômeros alfa olefina mais elevados. Geralmente, os termos dímero alfa olefina, trímero alfa olefina e oligômeros mais altos de alfa olefina (que também podem ser chamados como dímeros, trímeros, ou oligômeros pesados respectivamente) se referem a produtos de

oligomerização que contém 2, 3 ou 4 ou mais derivados do monômero de alfa olefina, respectivamente. Em quaisquer dos dímeros, trímeros e alfa e oligômeros de alfa olefina mais elevados, as unidades de monômero alfa olefina podem ser as mesmas ou podem ser diferentes. O produto oligomérico em combinação com monômero residual do preparo do produto oligomérico e qualquer outro material que abandona o reator de oligomerização é denominado como "efluente do reator de oligomerização", "efluente do reator" ou termos semelhantes. Tipicamente, oligômero alfa olefina e tais termos são usados para descrever o produto oligomérico que está contido no efluente do reator e o termo "produto oligomérico pesado" é usado para descrever após destilação de produto oligomérico. Em qualquer caso, o contexto e detalhes de experiências se referem se o produto foi destilado ou não. Oligômero alfa olefina e produto oligomérico pesado e semelhantes termos geralmente não são usados para descrever amostras de pós-hidrogenação, caso em que polialfa olefina (PAO) é o termo usado para definir os oligômeros alfa olefina hidrogenados. Ao fazer referência a "oligômeros alfa olefina", "produtos oligoméricos alfa olefina", "produtos oligoméricos" ou "produtos de oligomerização", "oligômeros alfa olefinas", "produtos oligoméricos alfa olefina", "produto oligomérico" ou "produtos de oligomerização" pode conter não mais do que monômero alfa olefina residual 1% em peso. Contudo, a quantidade de monômero residual de alfa olefina pode ser especificada até um valor inferior a 1% em peso. Além disso, quando aplicado a um oligômero alfa olefina com o número único de carbono, termos tais como "oligômeros alfa olefina" ou "produto oligomérico", podem ser adicionalmente descritos como usando tais termos como "homo-oligômero alfa olefina", "produto homo-oligômero" e semelhantes. Deve-se notar que

"homo-oligômeros alfa olefina", "produto homo-oligomérico" e semelhantes incluem quantidades de impureza de outra alfa olefinas, outras olefinas e outros materiais que tipicamente ocorrem em qualquer amostra comercial de um monômero alfa olefina único que não são removidos durante a produção de alfa olefinas de número de carbono simples.

Um "produto oligomérico pesado" é o produto que resulta da remoção de alguns oligoméricos de alfa olefina mais baixos do produto oligomérico a partir do efluente do reator de oligomerização. Em um aspecto, o processo empregado para remover alguns dos oligômeros alfa olefinas baixos pode ser a destilação. Em outros aspectos, o processo utilizado para remover alguns dos oligômeros de alfa olefinas mais baixos pode ser através de purga. Em outra modalidade, o processo para remover alguns dos oligômeros baixos de alfa olefina pode ser a destilação empregando uma purga de gás. Quando o material destilado purgado ou purificado também contiver alguns monômeros de alfa olefinas (por exemplo, um efluente de reator de oligomerização onde nem todos os monômeros de alfa olefina são convertidos para o produto oligomérico), a destilação purga ou purificação também pode remover alguns ou todos os monômeros de alfa olefina. Quando um material que estiver sendo destilado, purgado ou purificado, também contiver alguns monômeros de alfa olefina (por exemplo, um efluente de reator de oligomerização onde nem todos os monômeros de alfa olefina são convertidos para o produto oligomérico), a destilação, purga ou purificação, também pode remover alguns ou todos os monômeros de alfa olefina. Por conseguinte, dependendo do método de oligomerização e do método de fracionamento, o produto oligomérico pesado pode conter menos do que um monômero de alfa olefina especificado (por exemplo, menos do que 1% em peso). Geralmente, o

processo de remover alguns dos oligômeros alfa olefinas mais baixos remove ao menos uma parcela do monômero de alfa olefina ou dímero e/ou trímero para formar o produto oligomérico pesado. Observa-se que ao ser o método usado para remover alguns dos oligômeros de alfa olefina mais baixos, por sua natureza, o método pode também remover a parcela de oligômeros de olefina mais elevados, e este ponto não se distancia da intenção de remover uma parcela dos oligômeros mais baixos de alfa olefina. Em alguns casos, o termo oligômero alfa olefina pode ser usado para descrever o produto de reação tanto antes como após a destilação, caso em que pode ser feita referência ao contexto e a detalhes experimentais visando determinar se o produto foi destilado ou não.

Uma "polialfa olefina" (PAO) é uma mistura de oligômeros hidrogenados (ou alternativamente substancialmente saturados) contendo unidades derivadas de um monômero alfa olefina (isto é, oligômeros alfa olefina). Exceto especificado de modo diferente, o PAO pode conter unidades derivadas de unidades de monômero alfa olefina que podem ser as mesmas (homo-oligômeros alfa olefina hidrogenados ou substancialmente saturados) ou podem ser diferentes (co-oligômeros alfa olefinas hidrogenados ou substancialmente saturados). Uma pessoa com habilidades médias na técnica reconhecerão que dependendo do processo empregado para produzir o PAO, os oligômeros alfa olefina no estado de sua produção já podem estar substancialmente saturados. Por exemplo, um processo que é realizado na presença de hidrogênio pode produzir um oligômero de olefina que pode ou não requerer um passo de hidrogenação separado para fornecer um produto com as propriedades desejadas. De uma maneira geral, o monômero alfa olefina usado para produzir a polialfa

olefina pode ser qualquer monômero alfa olefina aqui descrito. Uma pessoa com habilidades médias na técnica reconheceria que os processos para produzir o PAO podem deixar alguns monômeros hidrogenados no PAO (por exemplo, menos do que 1% em peso) e esta quantidade de monômero hidrogenado pode ser especificada.

O termo "grupo organila" é aqui usado de acordo com a definição especificada pela IUPAC: um grupo substituinte orgânico não obstante o tipo funcional, tendo uma valência livre em um átomo carbono. De modo semelhante, um "grupo organileno" abrange um grupo orgânico não obstante o seu tipo funcional derivado pela remoção de dois átomos hidrogênio de um composto orgânico, ou dois átomos hidrogênio de um átomo carbono ou um átomo hidrogênio de cada um de dois diferentes átomos carbono. Um "grupo orgânico" se refere a um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio de átomos carbono de um composto orgânico. Assim, um "grupo organila", um "grupo organileno" e um "grupo orgânico", pode conter um ou vários grupos funcionais orgânicos e/ou átomos outros que não o carbono e hidrogênio, isto é, um grupo orgânico que pode compreender grupos funcionais e/ou átomos em aditamento a carbono e hidrogênio. Exemplos não restritivos de átomos outros que não carbono e hidrogênio podem incluir halogêneos, oxigênio, nitrogênio, fósforo e semelhantes. Exemplos não restritivos de grupos funcionais incluem éteres, aldeídos, cetonas, ésteres, sulfetos, aminas e fosfinas e assim por diante. Em um aspecto os átomos hidrogênio removidos para formarem o "grupo organila", "grupo organileno" ou "grupo orgânico" podem ser ligados em um átomo carbono pertencente a um grupo funcional, por exemplo, um grupo acila (-C(O)R), um grupo formila (-C(O)H), um grupo carboxi (-C(O)OH), um grupo

hidrocarboxicarbonila (-C(O)OU), um grupo ciano (-C≡N), um grupo carbamoíla (-C(O)NH_2), um grupo *N*-hidrocarbilcarbamoila (-C(O)NHR), ou um grupo *N,N'*- dihidrocarbilcarbamoíla (-C(O)NR_2) entre outras possibilidades. Em outro aspecto, os átomos hidrogênio removidos para formarem o "grupo organila", "grupo organileno", ou "grupo orgânico" pode ser fixado a um átomo carbono que não pertence e que está distante de um grupo funcional por exemplo, -$CH_2C(O)CH_3$, -CH_2NR_2, e similares. Um "grupo organila", "grupo organileno", e "grupo orgânico" pode ser alifático, inclusive pode ser cíclico ou acíclico ou pode ser aromático. "Grupos organila", "grupos organilenos", "grupos orgânicos" também compreendem anéis contendo heteroátomos, sistemas anelares contendo heteroátomos, anéis heteroaromáticos e sistemas anelares heteroaromáticos. "Grupos organila", "grupo organileno", e "grupos orgânicos" podem ser lineares ou ramificados a menos que seja oferecida uma especificação diferente. Finalmente, observa-se que o "grupo organila", "grupo organileno", ou "grupo orgânico" - estas definições incluem "grupo hidrocardila", "grupo hidrocarbileno", "grupo hidrocarboneto", respectivamente e "grupo alquila", "grupo alquileno" e "grupo alcano" respectivamente (entre outros conhecidos como tendo habilidades comuns nesta técnica) como membros. Ao serem ligados em um material transitório, um "grupo organila", "grupo organileno", ou "grupo orgânico" pode ser mais descrito de acordo com a nomenclatura habitual de η^x (eta-x) onde x é um inteiro correspondendo ao número de átomos que são coordenados no metal de transição ou dos quais se espera que sejam coordenados ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétrons.

O termo "hidrocarboneto" sempre que for usado nesta especificação e nas reivindicações, abrange um composto contendo apenas carbono e hidrogênio. Outros identificadores podem ser usados para indicar a presença de grupos específicos no hidrocarboneto (por exemplo, hidrocarboneto halogenado indica a presença de um ou mais átomos halogênio substituindo um número equivalente de átomos hidrogênio no hidrocarboneto). O termo "grupo hidrocarbila" é usado aqui de acordo com a definição especificada pela IUPAC: um grupo univalente formado pela remoção de um átomo hidrogênio de um hidrocarboneto (isto é, um grupo que contém apenas carbono e hidrogênio). Exemplos não restritivos de grupos hidrocardila incluem etila, fenila, tolila, propenila e similares. De modo semelhante, um "grupo hidrocarbileno" se refere a um grupo formado pela remoção de dois átomos hidrogênio de um hidrocarboneto, ou dois átomos hidrogênio de um átomo carbono ou um átomo hidrogênio de cada um de dois diferentes átomos carbono. Portanto, de acordo com a terminologia aqui empregada o "grupo hidrocarboneto" se refere a um grupo generalizado, formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo específico) de um hidrocarboneto. Um "grupo hidrocardila", "grupo hidrocardileno" e "grupo hidrocarboneto" pode ser alifático ou aromático, grupos acíclicos ou cíclicos e/ou linear ou ramificado. Um "grupo hidrocardila", "grupo hidrocardileno", "grupo hidrocarboneto" podem incluir anéis, sistemas de anéis, anéis aromáticos e sistemas de anéis aromáticos que contém apenas um carbono e hidrogênio. Quando ligado a um metal de transição, um "grupo hidrocardila", "grupo hidrocardileno", "grupo hidrocarboneto" podem também ser descritos de acordo com a nomenclatura habitual de η^x (eta-x) onde x é um inteiro correspondendo ao número de átomos que

estão coordenados no metal de transição ou dos quais se espera que sejam coordenados ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétrons.

"Grupos hidrocarbila", "grupos hidrocardileno" e "grupos hidrocarboneto" incluem, a título de exemplo, grupos arila, arileno, areno, alquila, alquileno, grupo alcano, cicloalquila, cicloalquileno, grupos cicloalcanos, aralquila, aralquileno, e grupos aralcano respectivamente, entre outros grupos como membros.

Um composto alifático é uma classe de compostos carbono acíclicos ou cíclicos, saturados ou insaturados, que excluem compostos aromáticos. Um "grupo alifático" é um grupo generalizado que é formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo específico), do átomo de carbono de um composto alifático, isto é, um composto alifático é um composto orgânico não aromático. Compostos alifáticos e, portanto, grupos alifáticos podem conter grupo(s) funcionais orgânicos e/ou átomo(s) outros que não carbono e hidrogênio.

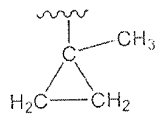
O termo "alcano", sempre que for usado nesta especificação e reivindicações, se refere a um composto hidrocarboneto saturado. Outros identificadores poderão ser empregados para indicar a presença de grupos particulares no alcano (por exemplo, alcano halogenado quer dizer que a presença de um ou mais átomos halogênio que substitui o número equivalente de átomos hidrogênio no alcano). O termo "grupo alquila" é aqui empregado de acordo com a definição especificada pela IUPAC: grupo univalente formado pela remoção de um átomo hidrogênio de um alcano. De modo similar, um "grupo alquileno" se refere a um grupo formado com a remoção de dois átomos hidrogênio de um alcano (ou dois átomos hidrogênio de um átomo carbono ou um átomo hidrogênio

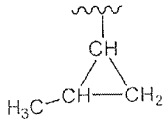
de dois diferentes átomos carbono). Um "grupo alcano" é o termo geral que se refere a um grupo, formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo específico) de um alcano. Um "grupo alquila", "grupo alquileno" e "grupo alcano" pode ser grupos acíclicos ou cíclicos e/ou pode ser linear ou ramificado exceto especificação em contrário. Um grupo alquila primário secundário é derivado pela remoção de um átomo hidrogênio de um átomo primário, secundário, terciário de carbono, respectivamente, de um alcano. O grupo N-alquila derivado com a remoção de um átomo hidrogênio de um átomo carbono terminal de um alcano linear. Os grupos RCH_2 ($R \neq H$), R_2CH ($R \neq H$), e R_3C ($R \neq H$) são grupos alquila primário, secundário e terciário, respectivamente.

Um cicloalcano é um hidrocarboneto cíclico saturado com ou sem cadeias laterais, por exemplo, ciclobutano. Outros identificadores podem ser empregados para indicar a presença de grupos particulares no cicloalcano, (por exemplo, cicloalcano halogenado indica que a presença de um ou mais átomos halogêneos, está ocorrendo e que substitui um número equivalente de átomos hidrogênio no cicloalcano). Hidrocarbonetos cíclicos insaturados, tendo uma liga endocíclica dupla ou tripla são denominados cicloalquenos e cicloalquinos, respectivamente. Aqueles que tiverem mais do que uma dessas ligas duplas são cicloalcadienos, cicloalcatrienos e assim por diante. Outros identificadores podem ser empregados para indicar a presença de grupos particulares no cicloalqueno, cicloaldienos, cicloalcatrienos e assim por diante.

Um "grupo cicloalquila" é um grupo univalente derivado pela remoção de um átomo hidrogênio de um átomo carbono de anel de um cicloalcano. Por exemplo, um grupo 1-

metilciclopropila e um grupo 2-metilciclopropila estão ilustrados como segue:





De modo similar, um "grupo cicloalquileno" se refere a um grupo derivado para remoção de dois átomos hidrogênio de um cicloalcano, ao menos um dos quais é um carbono anel. Assim sendo, um "grupo cicloalquileno" inclui tanto um grupo derivado de um cicloalcano no qual dois átomos hidrogênio são formalmente removidos do mesmo carbono anel, um grupo derivado de um cicloalcano no qual dois átomos hidrogênio são formalmente removidos de dois carbonos de anel diferentes, e um grupo derivado de um cicloalcano, no qual um primeiro átomo hidrogênio é formalmente removido do carbono de anel e um segundo átomo hidrogênio é formalmente removido de um átomo carbono que não é um carbono de anel. Um "grupo cicloalcano" se refere a um grupo generalizado que é formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo especifico e ao menos um dos quais é um carbono de anel) de um cicloalcano.

O termo "alqueno" sempre que usado nesta especificação e nas reivindicações se refere a uma olefina hidrocarboneto linear ou ramificada que possui uma dupla liga de um carbono-carbono e a fórmula geral de C_nH_{2n}. Alcadienos se referem a uma olefina linear ou ramificada de hidrocarboneto, tendo duas ligas duplas carbono-carbono e a fórmula geral C_nH_{2n-2} e alcatrienos se refere a olefinas hidrocarboneto lineares ou ramificadas, tendo três carbono-carbono e a fórmula C_nH_{2n-4}. Alquenos, alcadienos e alcatrienos podem também ser identificados pela posição da dupla liga (s) carbono-carbono.

Outros identificadores podem ser empregados para indicar a presença ou ausência de grupos particulares dentro de um alqueno, alcadieno ou alcatrieno. Por exemplo, um haloalqueno se refere a um alqueno tendo um ou mais átomos hidrogênio substituídos com um átomo halogêneo.

Um "grupo alquenila" é um grupo univalente, derivado de um alqueno pela remoção de um átomo hidrogênio de qualquer átomo carbono do alqueno. Assim sendo, "grupo alquenila" inclui grupos nos quais o átomo hidrogênio é formalmente removido de um átomo carbono sp^2 hibridizado (olefínico) e grupos nos quais o átomo hidrogênio é formalmente removido de qualquer outro átomo carbono. Por exemplo, e exceto especificado de modo diferente, grupos 1-propenila (-$CH{=}CHCH_3$), 2-propenila [$(CH_3)C{=}CH_2$] e 3-propenila (-$CH_2CH{=}CH_2$) são cobertos com a expressão "grupo alquenila". De modo semelhante, um "grupo alquenileno" se refere a um grupo formado com a remoção formal de dois átomos hidrogênio de um alqueno, ou dois átomos hidrogênio de um átomo carbono e um átomo hidrogênio de dois diferentes átomos carbono. Um "grupo alqueno" se refere a um grupo geral formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo particular) de um alqueno. Quando o átomo hidrogênio for removido de um átomo carbono participante de uma liga dupla carbono-carbono, a regioquímica do carbono do qual o átomo hidrogênio é removido, e a regioquímica da liga dupla carbono-carbono podem ambos estar especificados. Outros identificadores podem ser empregados para indicar a presença ou ausência de grupos particulares dentro de um grupo alqueno. Grupos alquenos também podem ser adicionalmente identificados pela posição da dupla liga carbono-carbono.

O termo "alquino" sempre que for usado nesta especificação e nas reivindicações, se refere a uma olefina hidrocarboneto linear ou ramificada que possui uma liga tripla carbono-carbono e a fórmula geral C_nH_{2n-2}. Alcadenos se referem a uma olefina hidrocarboneto, tendo duas duplas ligas carbono-carbono e a fórmula geral C_nH_{2n-6} e alcatrinos se refere a olefinas hidrocarboneto com três carbono-carbono e a fórmula geral C_nH_{2n-10}. Alquinos, alcadinos e alcatrienos podem também ser identificados pela posição da tripla liga (s) carbono-carbono. Outros modificadores podem ser usados para indicar a presença ou a ausência de grupos particulares dentro de um alqueno, alcadieno ou alcatrieno. Por exemplo, um haloalqueno se refere a um alquino, tendo um ou mais átomos hidrogênio substituídos com átomos halogêneos.

Um "grupo alquinila" é um grupo univalente derivado de um alquino para remoção de um átomo hidrogênio de qualquer átomo carbono do alquino. Assim sendo, "grupo alquinila" inclui grupos, nos quais o átomo hidrogênio é formalmente removido de um átomo carbono sp hibridizado (acetilênico) e grupos nos quais o átomo hidrogênio é formalmente removido de qualquer outro átomo carbono. Por exemplo, e exceto especificação em contrário, grupos 1-propinila ($-C{\equiv}CCH_3$) e 3-propinila ($HC{\equiv}CCH_2-$) estão todos cobertos com a expressão "grupo alquinila". De modo similar, um "grupo alquenileno" se refere a um grupo formado pela remoção formal de dois átomos hidrogênio de um alquino, ou dois átomos hidrogênio e um átomo carbono, se possível, ou um átomo hidrogênio de dois diferentes átomos carbono. Um "grupo alquino" se refere a um grupo geral formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme necessário para o grupo específico) de um alquino. Outros identificadores podem ser usados para

indicar a presença ou ausência de grupos específicos dentro de um grupo alquino. Grupos alquino podem também ser identificados pela posição da tripla liga carbono-carbono.

O termo "olefina", sempre que for usado nesta especificação e nas reivindicações, se refere a um composto que possui ao menos uma dupla liga carbono-carbono que não faz parte de um anel aromático ou de sistema anelar. O termo "olefina" inclui compostos alifáticos, aromáticos, cíclicos ou acíclicos e/ou lineares e ramificados, tendo ao menos uma dupla liga carbono-carbono que não integra um anel aromático ou sistema de anel a menos que seja especificamente indicado em sentido contrário. O termo "olefina", especificamente, não indica presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras duplas ligas carbono-carbono a menos que seja explicitamente indicado. Além disso, olefinas também podem ser identificadas pela posição da dupla liga carbono-carbono. Observa-se que alquenos, alcadienos, alcatrienos, cicloalquenos e cicloalcadienos são membros da classe de olefinas. Além disso, a olefina pode ser identificada pela posição de dupla liga (s) carbono-carbono.

O termo "alfa olefina" como é usado nesta especificação e nas reivindicações se refere a uma olefina que possui uma dupla liga entre o primeiro e o segundo átomo carbono de uma cadeia contínua de átomos carbono. O termo "alfa olefina" inclui alfa olefinas lineares e ramificadas exceto indicação expressa em sentido contrário. No caso de alfa olefinas ramificadas, um ramo pode ser um (vinilideno) posição-2 e/ou posição-3 ou mais alto com relação à dupla liga olefina. O termo "vinilideno", sempre que usado nesta especificação e reivindicações, se refere a uma alfa olefina tendo um ramo na posição-2 com relação à dupla liga de olefina. Especificamente, o termo "alfa olefina" não indica ausência

ou presença de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras duplas ligas carbono-carbono exceto indicação expressa em sentido contrário. Os termos "alfa olefina hidrocarboneto" ou "hidrocarboneto alfa olefina" se refere a compostos alfa olefina, contando apenas hidrogênio e carbono.

O termo "alfa olefina linear", conforme aqui empregado, se refere à olefina linear tendo uma dupla liga entre o primeiro e o segundo átomo carbono. O termo "alfa olefina linear especificamente não indica a presença ou ausência de heteroátomos e/ou a presença ou ausência de outras duplas ligas carbono-carbono exceto indicação expressa contrária. Os termos "alfa olefina linear hidrocarboneto" ou "hidrocarboneto linear alfa olefina" se referem a compostos alfa olefina lineares, contendo apenas hidrogênio e carbono.

O termo "alfa olefina normal", sempre que usado nesta especificação e reivindicações refere-se a uma mono olefina hidrocarboneto linear com uma dupla liga entre o primeiro e o segundo átomo carbono. Observe-se que "alfa olefina normal" não é um sinônimo de "alfa olefina linear", já que a expressão "alfa olefina linear" pode incluir compostos olefínicos lineares, tendo um dupla liga entre o primeiro e o segundo átomo carbono e tendo heteroátomos e/ou adicionais ligas duplas.

O termo "consiste essencialmente de alfa olefina(s) normais" ou suas variações é usado na especificação e nas reivindicações para se referirem a produto(s) alfa olefínicos normalmente comercializados. O produto alfa olefínico normalmente comercializado pode conter impurezas alfa olefínicas não normais tais como vinilidenos, olefinas internas, olefinas alfa ramificadas, parafinas e diolefinas entre outras impurezas que não foram removidas durante o processo da produção normal de alfa olefina. Uma pessoa

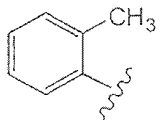
habilidosa nesta técnica reconhecerá que é identidade e quantidade das impurezas específicas presentes no produto alfa olefínico normalmente comercializado dependerão da fonte do produto alfa olefínico comercial normal. Além disso, quando aplicado a uma alfa olefina normal de um número de carbono único, o termo "consiste essencialmente de alfa olefina(s) normal" também inclui pequenas quantidades (menos do que 5, 4, 3, 2 ou 1% em peso) de olefinas, tendo um número carbono diferente que não o número alfa olefina carbono normalmente mencionado que não é removido durante o processo de produção de alfa olefina normal com número único de carbono. Por conseguinte, a expressão "consiste essencialmente de alfa olefinas normais" e suas variações, não pretende restringir o volume/quantidade dos componentes alfa olefínicos não lineares (ou em relação ao número carbono da quantidade de um número carbono não especificado) de qualquer modo mais restritivo do que os volumes/quantidades presentes de um produto de alfa olefina normal comercializado, exceto expressamente indicado em sentido contrário. Uma fonte de produtos alfa olefínicos normalmente comercializados abrange aqueles que são produzidos pela oligomerização de etileno. Uma segunda fonte de produtos alfa olefina comercialmente disponíveis é aquela em que é produzido, e opcionalmente isolado correntes sintetizadas Fischer-Tropsch. Uma fonte de produtos alfa olefínicos normalmente comercializados, produzidos pela oligomerização de etileno, que podem ser usados como matéria-prima de olefina, é a Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, Texas, USA. Outras fontes de produtos alfa olefina normalmente disponíveis, produzidos por uma oligomerização de etileno, que pode ser usada como matéria-prima de olefina inclui a Inneos Oligomers (Feluy, Belgium),

Shell Chemicals Corporation (Houston, Texas, USA ou London, United Kingdom), Idemitsu Kosan (Tokyo, Japan), e Mitsubishi Chemical Corporation (Tokyo, Japan), entre outros. Uma fonte de produtos alfa olefina normalmente indisponível no comércio e opcionalmente isolada de correntes sintetizadas de Fischer-Tropsch inclui (Johannesburg, South Africa), entre outros.

O "grupo aromático" se refere a um grupo generalizado formado pela remoção de um ou mais átomo hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo particular e ao menos um dos quais é um átomo carbono de anel aromático) de um composto aromático. A expressão "grupo aromático" se refere a um grupo generalizado que é formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo específico e ao menos um dos quais é um átomo carbono de anel aromático) de um composto aromático. Assim sendo, um "grupo aromático" conforme aqui empregado se refere a um grupo derivado da remoção de um ou mais átomos hidrogênio de um composto aromático, ou seja, um composto contendo um hidrocarboneto conjugado de forma cíclica que acompanha a normal de Hückel (4n + 2) e contendo (4n + 2) elétrons, onde n é um inteiro de 1 até cerca 5. Compostos aromáticos e, portanto, "grupos aromáticos" podem ser monocíclicos ou policíclicos, exceto especificado em sentido contrário. Compostos aromáticos incluem "arenos" (compostos aromáticos hidrocarbonetos) e "heteroarenos", também denominados "hetarenos" (compostos heteroaromáticos formalmente derivados de arenos pela substituição de 1 ou mais átomos carbono metino (-C=) por heteroátomos trivalentes ou divalentes de maneira a que seja mantido a característica de sistema de -elétron contínua de sistemas aromáticos e um número de elétrons-pi fora de plano correspondentes a norma de Hückel (4n + 2)). Conquanto compostos areno e compostos heteroareno

sejam mutuamente exclusivos membros do grupo de compostos aromáticos, um composto que possui tanto um grupo e um grupo heteroareno, este composto geralmente é considerado um composto heteroareno. Compostos aromáticos, arenos e heteroarenos podem ser mono ou policíclicos, exceto especificação em contrário. Exemplos de arenos incluem, porém, sem limitação, benzeno, naftaleno e tolueno entre outros. Exemplos de arenos incluem, porém sem limitação, furano, piridina e metil piridina entre outros. Quando ligado ao metal de transição, um grupo aromático pode também ser descrito de acordo com uma nomenclatura habitual de η^x (eta-x) na qual x é um inteiro correspondo ao número de átomos que são coordenadas em relação ao metal de transição ou dos quais se espera que sejam coordenados em relação ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma 18-elétrons. Conforme aqui descrito, o termo "substituído" pode ser usado para descrever um grupo aromático no qual qualquer fração não hidrogênio formalmente substitui um hidrogênio naquele grupo, pretendendo ser não restritivo.

Um "grupo arila" é um grupo derivado da remoção formal de um átomo hidrogênio de um átomo carbono do anel aromático hidrocarboneto de um composto areno. Um exemplo de um "grupo arila" é orto-tolila (o-tolila) cuja estrutura é mostrada em seguida:



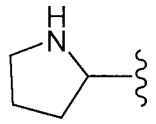
De modo semelhante, um "grupo arileno" abrange um grupo que é formado pela remoção de dois átomos hidrogênio (ao menos um dos quais se origina de um carbono anel hidrocarboneto aromático) de um areno. Um "grupo areno" se

refere a um grupo geral formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo específico e ao menos um dos quais é carbono anel hidrocarboneto aromático) de um areno. Todavia, se um grupo contiver tanto frações de areno e de heteroareno, a sua classificação dependerá da fração particular da qual foi removido o átomo hidrogênio, ou seja, um grupo areno se o hidrogênio removido se originou de um átomo carbono ou de um anel hidrocarboneto aromático ou de um sistema anelar; e um grupo heteroareno se o hidrogênio removido se originou de um átomo carbono de um anel heteroaromático ou sistema anelar. Quando ligado a um metal de transição, um "grupo arila", "grupo arileno" e "grupo areno" podem adicionalmente ser descrito de acordo com a nomenclatura habitual η^x (eta-x) na qual x é um inteiro que corresponde ao número de átomos que são coordenados no metal de transição ou que se espera sejam coordenados em relação ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétron.

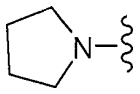
Um "composto heterocíclico" é um composto cíclico tendo ao menos dois diferentes elementos como átomos de membro anel. Por exemplo, compostos heterocíclicos podem abranger anéis contendo carbono e nitrogênio, (por exemplo, tetrahidropirrol), carbono e oxigênio (por exemplo, tetrahidrofurana) ou carbono e enxofre (por exemplo, tetrahidrotiofeno) e outros. Compostos heterocíclicos e outros compostos heterocíclicos e grupos e heterocíclicos podem ser alifáticos ou aromáticos. Quando ligado a um metal de transição, um composto heterocíclico pode também ser descrito de acordo com a nomenclatura habitual de η^x (eta-x) na qual x é um inteiro correspondendo ao número de átomos que são coordenados com relação ao metal de transição ou dos

quais se espera que sejam coordenados com relação ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma 18-elétron.

Um "grupo heterocíclico" é um grupo univalente formado pela remoção de um átomo hidrogênio de um anel heterocíclico ou de um átomo carbono de um sistema anelar de um composto heterocíclico. Uma especificação de que o átomo hidrogênio é removido de um anel heterocíclico ou átomo carbono de um sistema anelar um "grupo heterocíclico" é distinguido de um "grupo cicloeterila", no qual um átomo hidrogênio é removido de um anel heterocíclico ou de um heteroátomo de um sistema de anel. Por exemplo, um grupo pirrolidina-2-il abaixo ilustrado é um exemplo de um "grupo heterocíclico" e um grupo pirrolidina-1-il ilustrado abaixo é um exemplo de um "grupo cicloeterila".



"grupo heterocíclico" pirrolidina-2-il



"grupo cicloeterila" pirrolidina-1-il

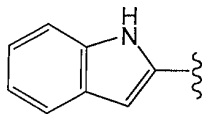
De modo semelhante, um "grupo heterociclileno" ou mais simplesmente, um "grupo heterocicleno" se refere a um grupo formado pela remoção de dois átomos hidrogênio de um composto heterocíclico e ao menos um dos quais se origina de um anel heterocíclico ou de um carbono de sistema de anel. Assim sendo, em um "grupo heterociclileno" ao menos um hidrogênio é removido de um anel heterocíclico, ou seja, átomo carbono de um sistema de anel e o outro átomo hidrogênio pode ser removido de qualquer outro átomo carbono incluindo, por exemplo, o mesmo anel heterocíclico ou átomo carbono de um sistema anelar, ou um anel heterocíclico diferente ou átomo

carbono de anel de um sistema anel, ou um átomo carbono não-anel. Um "grupo heterocíclico" se refere a um grupo geral formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo particular e ao menos um dos quais é um átomo carbono de anel heterocíclico) de um composto heterocíclico. Quando ligado a um metal de transição, um "grupo heterociclila", "grupo heterociclileno" e "grupo heterocíclico" pode também ser descrito de acordo com a nomenclatura habitual de η^x (eta-x), na qual x é um inteiro que corresponde ao número de átomos que são coordenados com o metal de transição ou dos quais se espera que sejam coordenados com um metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétrons.

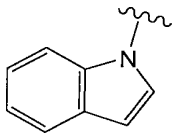
Um "grupo cicloeterila" é um grupo univalente formado pela remoção de um átomo hidrogênio de um anel heteroátomo de um sistema anelar integrante de um composto heterocíclico, conforme ilustrado. Especificando-se que o átomo hidrogênio é removido de um anel heterocíclico ou de um heteroátomo de sistema de anel e não de um átomo carbono de anel, um "grupo cicloeterila" é distinguido de um "grupo heterociclila", no qual um átomo hidrogênio é removido de um anel heterocíclico ou átomo carbono de um sistema de anel. De modo similar, um "grupo cicloeterileno" se refere a um grupo formado pela remoção de dois átomos de hidrogênio de um composto heterocíclico ao menos um dos quais é removido de um anel heterocíclico ou de um heteroátomo de um sistema de anel do composto heterocíclico; ou outro átomo hidrogênio pode ser removido de qualquer outro átomo, incluindo, por exemplo, um anel heterocíclico ou átomo carbono de anel integrante de um sistema de anel, outro anel heterocíclico ou heteroátomo de um sistema de anel, ou um átomo não-anel (carbono ou heteroátomo). Um "grupo ciclohetero" se refere a um grupo

generalizado que é formado pela remoção de um ou mais átomos hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo nesse particular e ao menos um dos quais se origina de um anel heterocíclico ou de um heteroátomo de sistema de anel) de um composto heterocíclico. Quando ligado a um metal de transição, um "grupo cicloeterila", "grupo cicloeterileno", e "grupo ciclohetero" também pode ser descrito adicionalmente de acordo com a nomenclatura habitual η^x (eta-x), na qual x é um inteiro que corresponde a um número de átomos que são coordenados em relação ao metal de transição ou que se espera sejam coordenados em relação ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétrons.

Um "grupo heteroarila" é uma classe de "grupo heterociclila" e é um grupo univalente formado pela remoção de um átomo hidrogênio de um anel heteroaromático ou de um átomo carbono de um sistema de anel de um composto heteroareno. Especificando-se que o átomo hidrogênio é removido de um átomo de carbono anel, um "grupo heteroarila" é distinto de um "grupo arilheterila", no qual um átomo hidrogênio é removido de um anel heteroaromático ou de um heteroátomo de um sistema de anel. Por exemplo, um grupo indol-2-il ilustrado abaixo é um exemplo de um "grupo heteroarila" e um grupo indol-1-il abaixo ilustrado constitui um exemplo de um "grupo arilheterila".



"Grupo heteroarila" indol-2-il



"Grupo arilheterila" indol-1-il

De modo similar, um "grupo heteroarileno" se refere a um grupo que é formado pela remoção de dois átomos hidrogênio de um composto heteroareno ao menos um dos quais se origina de um anel heteroareno ou de um átomo carbono de um sistema de anel. Assim, sendo em um "grupo heteroarileno" ao menos um hidrogênio é removido de um anel heteroareno ou de um átomo carbono de um sistema anel, e o outro átomo hidrogênio poderá ser removido de qualquer outro átomo carbono, incluindo, por exemplo, um anel heteroareno ou átomo carbono de sistema anelar, ou um anel não-heteroareno ou átomo de sistema de anel. Um "grupo heteroareno" se refere a um grupo generalizado que é formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo particular e ao menos um dos quais é um anel heteroareno ou um átomo carbono de um sistema anel) de um composto heteroareno. Quando ligado ao metal de transição, um "grupo heteroarila", "grupo eteroarileno" e "grupo "heteroareno" podem também ser descrito de acordo com a nomenclatura habitual η^x (eta-x), na qual x é um inteiro que corresponde a um número de átomos que são coordenados em relação ao metal de transição ou que se espera sejam coordenados em relação ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétrons.

Um "grupo arilheterila" é uma classe de "grupo cicloheterila" e é um grupo univalente, formado pela remoção de um átomo hidrogênio de um anel heteroaromático ou de um heteroátomo de sistema anelar de um composto heteroarila, conforme ilustrado. Especificando-se que o átomo hidrogênio é removido de um anel heteroaromático ou de um heteroátomo de um sistema de anel e não de um anel heteroaromático ou de um átomo carbono de um sistema de anel, se diferencia um "grupo arilheterila" de um "grupo heteroarila" no qual um átomo

hidrogênio é removido de um anel hateroaromático ou de um átomo carbono de um sistema de anel. De modo similar, um "grupo arilheterileno" se refere a um grupo formado pela remoção de dois átomos hidrogênio de um composto heteroarila, ao menos um dos quais é removido de um anel heteroaromático ou heteroátomo de sistema anelar do composto heteroarila; ou o outro átomo hidrogênio poderá ser removido de qualquer outro átomo incluindo, por exemplo, um anel heteroaromático ou átomo carbono de anel ou de sistema anelar, outro anel heteroaromático ou heteroátomo de sistema de anel ou um átomo não-anel (carbono ou heteroátomo) de um composto heteroaromático. Um "grupo arilhetero" se refere a um grupo geral formado pela remoção de um ou mais átomos de hidrogênio (conforme seja necessário para o grupo particular e ao menos um dos quais é de um anel heteroaromático ou sistema de anel) heteroátomo de um composto heteroareno. Quando ligado em um metal de transição, um "grupo arilheterila", "grupo arilheterileno", "grupo arilhetero" pode também ser descrito de acordo com a nomenclatura habitual η^x (eta-x), na qual x é um inteiro que corresponde a um número de átomos que são coordenados em relação ao metal de transição ou que se espera sejam coordenados em relação ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétrons.

Um "grupo organoheterila" é um grupo univalente que contém carbono, que são, portanto, orgânicos, mas que tem a sua valência livre em um átomo que não é carbono. Assim, organoheterila e organila são complementares e mutuamente exclusivos. Grupos organoheterilas podem ser cíclicos ou acíclicos e/ou alifáticos ou aromáticos, e compreendem desta maneira "grupos cicloheterila" tais como pirrolidina-1-il, "grupos arilheterila", tais como grupos indol-1-il acíclicos, tais como organiltil, trihidrocarbilsilila e arolóxidos,

entre outros. De modo similar, "grupo organoheterileno" é um grupo tendo carbono e ao menos um heteroátomo tendo duas valências livres, ao menos uma das quais é um heteroátomo. Um "grupo organohetero" é um grupo generalizado contendo carbono e ao menos um heteroátomo, tendo uma ou mais valências livres (conforme seja necessário para o grupo específico e ao menos um dos quais é um heteroátomo) de um composto organohetero. Quando ligado em um metal de transição, um "grupo organoheterila", um "grupo organoheterileno", ou "grupo organohetero" podem também ser descritos de acordo com a nomenclatura habitual η^x (eta-x), na qual x é um inteiro que corresponde a um número de átomos que são coordenados em relação ao metal de transição ou que se espera sejam coordenados em relação ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétrons.

Um "grupo aralalquila" é um grupo alquila aril-substituído tendo livre valência em um átomo carbono não aromático, por exemplo, um grupo benzila. De modo similar, um "grupo aralquileno" é um grupo alquileno aril-substituído tendo duas valências livres, com único átomo carbono não aromático ou uma valência livre em dois átomos carbono não aromáticos, ao passo que um "grupo aralcano" é um grupo alcano aril-substituído generalizado tendo uma ou mais valências frias em um átomo (s) carbono não aromático. Um "grupo heteroaralquila" é um grupo alquila hetero aril-substituído tendo uma valência livre em um átomo carbono de anel não heteroaromático ou sistema de anel. De modo semelhante, um "grupo heteroaralquileno" é um grupo alquileno hetero aril-substituído, tendo duas valências livres em um átomo carbono de anel não heteroaromático ou sistema de anel ou uma valência livre em dois átomos carbono de anel não-heteroaromático ou de um sistema de anel, enquanto que um

"grupo heteroaralcano" é um grupo geral de alcano aril-substituído, tendo uma ou mais valências livres, em um átomo (s) carbono de anel não-heteroaromático ou sistema de anel.

Um "haleto" possui o seu significado habitual. Exemplos de haletos abrangem fluoretos, cloretos, brometos, e iodetos.

Um "grupo oxigênio", também denominado "grupo ligado-oxigênio", é uma fração química tendo ao menos uma valência livre em um átomo oxigênio. "Grupos oxigênio" exemplares incluem, porém sem limitação, hidroxi (-OH), -OU, -OC(O)R, -$OSiR_3$, -OPR_2, -$OAlR_2$, -$OSiR_2$, -$OGeR_3$, -$OSnR_3$, -OSO_2R, -OSO_2OR, -OBR_2, -$OB(OU)_2$, -$OAlR_2$, -$OGaR_2$, -$OP(O)R_2$, -$OAs(O)R_2$, -$OAlR_2$, ou similares, incluindo seus análogos substituídos. Em um aspecto cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila; por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída ou aralquila substituída. Em um "grupo oxigênio" tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem ser em átomo (s) outros que não oxigênio, por exemplo, carbono, de acordo com as normas da estrutura química e da liga.

Um "grupo enxofre" também denominado "grupo de liga-enxofre" é uma fração química tendo ao menos uma valência livre ou um átomo de enxofre. "Grupo(s)-enxofre" exemplares incluem, porém sem limitação, -SH, -SR, -SCN, -S(O)R, -SO_2R, e similares, incluindo seus análogos substituídos. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila; por exemplo, cada T pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída, ou aralquila substituída. Em um "grupo enxofre", tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem ser de

átomo(s) outros que não enxofre, por exemplo, carbono, de acordo com as normas da estrutura química e de liga.

Um "grupo nitrogênio", também denominado "grupo nitrogênio ligado" é uma fração química, tendo ao menos uma valência livre em um átomo nitrogênio. "Grupos nitrogênio" exemplares incluem, porém sem limitação, um grupo aminila (-NH_2), e um grupo aminila N-substituído (-NRH), e grupo aminila N,N-disubstituído (-NR_2), um grupo hidrazido (-$NHNH_2$), um grupo hidrazido N^1-substituído (-$NRNH_2$), um grupo hidrazido N^2-substituído (-NHNRH), um grupo hidrazido N^2,N^2-disubstituído (-$NHNR_2$), um grupo nitro (-NO_2), um grupo azido (-N_3), um grupo amidila (-NHC(O)R), um grupo amido N-substituído (-NRC(O)R), e semelhantes, incluindo seus análogos substituídos. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo cardila; por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída, ou aralquila substituída. Em um "grupo nitrogênio" tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem estar em qualquer átomo (s) integrante do grupo, de acordo com as normas da estrutura química e de liga, incluindo átomos outros que não nitrogênio, por exemplo, carbono.

Um "grupo fósforo", também denominado um "grupo fósforo-ligado" é uma fração química, tendo ao menos uma valência livre em um átomo fósforo. "Grupos fósforo" exemplares incluem, porém, sem limitação, -PH_2, -PHR, -PR_2, -$P(O)R_2$, -$P(OU)_2$, -$P(O)(OU)_2$, -$P(NR_2)_2$, -$P(O)(NR_2)_2$, e similares, incluindo seus análogos substituídos. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila; por exemplo cada R pode ser independentemente alquila, cicloquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída,

arila substituída, ou aralquila substituída. Em um "grupo fósforo" tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem estar em qualquer átomo "F" do grupo, de acordo com as normas da estrutura química e liga, incluindo átomos outros que não fósforo, por exemplo, carbono.

Um "grupo arsênico", também denominado "grupo arsênico-ligado" é uma fração química tendo uma valência em um átomo arsênico, "grupos arsênicos" exemplares incluem $-AsH_2$, -AsHR, $-AsR_2$, $-As(O)R_2$, $-As(OU)_2$, $-As(O)(OU)_2$, e similares, abrangendo seus análogos substituídos. Em um aspecto cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila; por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída, ou aralquila substituída. Em um "grupo arsênico", tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem estar em qualquer átomo(s) no grupo, de acordo com as normas da estrutura química e de liga, incluindo átomos outros que não fósforo, por exemplo, carbono.

Um "grupo silicone" também denominado "grupo silicone-ligado" é uma fração química geral, tendo ao menos uma valência livre em um átomo silicone. Um "grupo silila" é uma fração química tendo ao menos uma valência livre em um átomo silicone. "Grupos silila" exemplares incluem, porém, sem limitação, $-SiH_3$, $-SiH_2R$, $-SiHR_2$, $-SiR_3$, $-SiR_2OR$, $-SiR(OU)_2$, $-Si(OU)_3$ e similares. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila, por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída ou aralquila substituída. Em um "grupo silicone" tendo mais do que uma valência livre, as outras

valências podem ser em qualquer átomo(s), no grupo de acordo com as normas da estrutura química e da liga incluindo átomos outros que não silicone, por exemplo, carbono.

Um "grupo germânio" também denominado um "grupo germânio-ligado" é uma fração química geral, tendo ao menos uma valência livre em um átomo germânio. Um "grupo germanila" é uma fração química tendo ao menos uma valência livre em um átomo germânio. "Grupos germanila" exemplares incluem, porém, sem limitação $-GeH_3$, $-GeH_2R$, $-GeHR_2$, $-GeR_3$, $-GeR_2OR$, $-GeR(OU)_2$, $-Ge(OU)_3$ e similares. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila, por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída ou aralquila substituída. Em um "grupo germânio" tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem estar em qualquer átomo(s) no grupo de acordo com as normas da estrutura química e de liga, incluindo átomos outros que não germânio, por exemplo, carbono.

Um "grupo estanho", também denominado um "grupo estanho-ligado" é uma fração química geral tendo ao menos já valência em um átomo estanho. Um "grupo estanilo" é uma fração química tendo uma valência livre em um átomo estanho. "Grupos estanilo" exemplares incluem, porém, sem limitação, $-SnH_3$, $-SnH_2R$, $-SnHR_2$, $-SnR_3$ e $-Sn(OU)_3$. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila, por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída ou aralquila substituída. Em um "grupo estanho" tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem estar em qualquer átomo(s) no grupo de acordo com as normas da

estrutura química e de liga, incluindo átomos outros que não estanho, por exemplo, carbono.

Um "grupo chumbo" também denominado um "grupo chumbo-ligado" é uma fração química geral tendo uma valência livre em um átomo chumbo. "Grupos chumbo" exemplares incluem, porém, sem limitação $-PbH_3$, $-PbH_2R$, $-PbHR_2$, $-PbR_3$ e $-Pb(OR)_3$. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila, por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída ou aralquila substituída. Em um "grupo chumbo" tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem estar em qualquer átomo(s) no grupo de acordo com as normas da estrutura química e de liga, incluindo átomos outros que não germânio, por exemplo, carbono.

Um "grupo boro" também denominado um "grupo boronila-ligado" é uma fração química geral tendo uma valência livre em um átomo boro. "Grupos boronila" exemplares incluem, porém, sem limitação $-BH_2$, -BHR, $-BR_2$, -BR(OU), $-B(OU)_2$, e similares. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila; por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída ou aralquila substituída. Em um "grupo boro" tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem estar em qualquer átomo(s) no grupo de acordo com as normas da estrutura química e de liga, incluindo átomos outros que não boro, por exemplo, carbono.

Um "grupo alumínio" também denominado um "grupo aluminila-ligado" é uma fração química geral tendo uma valência livre em um átomo alumínio. "Grupos aluminila" exemplares incluem, porém, sem limitação, $-AlH_2$, -AlHR, $-AlR_2$,

-AlR(OU), -Al $(OU)_2$, e similares. Em um aspecto, cada R pode ser independentemente um grupo hidrocarbila; por exemplo, cada R pode ser independentemente alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituída, cicloalquila substituída, arila substituída ou aralquila substituída. Em um "grupo alumínio" tendo mais do que uma valência livre, as outras valências livres podem estar em qualquer átomo(s) no grupo de acordo com as normas da estrutura química e liga, incluindo átomos outros que não alumínio, por exemplo, carbono.

Para cada grupo específico em que a valência livre está situada em um heteroátomo (átomo não carbono), tal como o "grupo oxigênio", "grupo enxofre", "grupo nitrogênio", "grupo fósforo", "grupo arsênico", "grupo silicone", "grupo germânio", "grupo estanho", "grupo chumbo", "grupo boro", "grupo alumínio", e similares, tais grupos podem incluir uma fração geral "R". Em cada instância R pode ser independentemente um grupo organila; alternativamente, um grupo hidrocarbila; alternativamente, um grupo alquila; alternativamente, um grupo alifático; alternativamente, um grupo cíclico; alternativamente, um grupo alquila; alternativamente, um grupo alquenila; alternativamente, um grupo alquinila; alternativamente, um grupo aromático; alternativamente, um grupo alila; alternativamente, um grupo heterociclila; alternativamente, um grupo cicloheterila; alternativamente, um grupo heteroarila; alternativamente, um grupo arilheterila; alternativamente, um grupo organoheterila; alternativamente, um grupo aralquila; alternativamente, um grupo heteroaralquila; alternativamente, um haleto.

Um "composto organoalumínio" é usado para descrever qualquer composto que contém um liga carbono-alumínio. Assim

sendo, compostos organoalumínio incluem, porém, sem limitação, compostos hidrocarbila tais como trihidrocarbila, dihidrocarbila, ou monohidrocarbilalumínio; compostos haleto hidrocarbilalumínio; compostos hidrocarbilalumoxanos, e compostos aluminato que contém uma liga alumínio-organila, tal como tetrakis (p-tolil) aluminato.

Uma "cristalização discernível" é determinada por uma análise térmica empregando um calorímetro de escaneamento diferencial (DSC). Uma "cristalização discernível" é determinada empregando-se o ASTM D 3418, empregando dois escaneamentos de aquecimento com um escaneamento de arrefecimento intermediário. Enquanto seja designado como cristalização, o termo também compreende uma fusão discernível conforme determinada pela análise térmica empregando um calorímetro de escaneamento diferencial (DSC). A amostra é resfriada para -60 °C sendo mantida a -60 °C durante 5 minutes antes de cada escaneamento de aquecimento. O primeiro escaneamento aquecedor e o segundo escaneamento aquecedor são realizados com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min de -60 °C para 100 °C. O escaneamento de arrefecimento intercedente é realizado a uma taxa de 10 °C/min 100 °C até -60 °C. O DSC é realizado empregando uma taxa de fluxo de 20 cc/min (centímetros cúbicos por minuto) de nitrogênio. A temperatura de cristalização (caso presente) ou a temperatura de fusão (caso presente) e a entalpia de cristalização (caso presente) ou a entalpia de fusão (caso presente) é considerada como sendo a temperatura e a entalpia da transição de cristalização do DSC ou a transição de fusão de DSC respectivamente do segundo escaneamento de arrefecimento e pode ser representado por um endotermo ou exotermo.

Um "super ácido sólido" ou "SSA" é sinônimo de um óxido sólido quimicamente tratado com ânion retirante de elétron ou um "óxido sólido quimicamente tratado". Um SSA é um ativador sólido que se origina de um óxido de sólido quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron conforme aqui indicado.

A expressão "oticamente substancialmente puro" é empregada para indicar uma mistura de enantiômeros, tendo um excesso enantiomérico superior ou igual a 99.5%.

Termos que mencionam a "ausência substancial" de uma alfa olefina específica de uma amostra de uma alfa olefina diferente, por exemplo, a declaração de que um PAO é derivado de uma amostra de uma alfa olefina na qual os monômeros da alfa olefina "não incluem substancialmente 1-deceno", pretendem refletir uma amostra comercializada do monômero alfa olefina em questão. A título de exemplo, amostras comerciais de 1-octeno e de 1-dodeceno podem incluir até cerca de 1% em peso de 1-deceno e tais amostras de 1-octeno e 1-dodeceno estão integradas na caracterização de que tais amostras "não incluem substanciais quantidades de 1-deceno" ou "são substancialmente isentos de 1-deceno-livre" e similares expressões. Assim sendo, os monômeros alfa olefina não-1-deceno, aqui usados, podem abranger quantidades de 1-deceno encontradas em alfa olefinas comercializadas.

O termo "pré-contatado" é aqui empregado para descrever a primeira mistura de componentes catalisadores que são contatados por um primeiro período de tempo antes de a primeira mistura vir a ser usada para compor uma mistura "pós-contatada" ou segunda mistura de componentes catalisadores que são contatados por um seguindo período de tempo. Por exemplo, uma mistura pré-contatada pode descrever uma mistura de composto metaloceno, monômero olefínico, e um

composto organoalumínio antes de esta mistura ser contatada com o óxido sólido quimicamente tratado e opcionalmente com composto organoalumínio adicional. Assem sendo, a expressão "pré-contatada" descreve componentes que são usados para contato recíproco, porém, antes de contatarem componentes adicionais na segunda mistura pós-contatada. Neste sentido, esta descrição ocasionalmente pode diferenciar entre o componente empregado para preparar a mistura pré-contatada e que este componente, após a mistura, foi preparado. Exemplo, de acordo com esta descrição, não é possível que o composto organoalumínio pré-contatado, uma vez sendo contatado com o metaloceno e com o monômero olefínico, ter reagido para formar ao menos um composto químico diferente, formulação ou estrutura em relação ao composto organoalumínio distinto, usado para preparar a mistura pré-contatada. Nesta hipótese, o composto organoalumínio pré-contatado ou componente é descrito com compreendendo um composto organoalumínio que foi empregado para preparar a mistura pré-contatada.

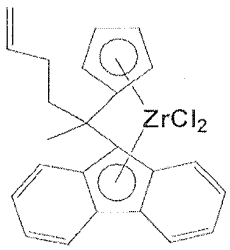
De modo similar a descrição "pós-contatada" é aqui empregada para descrever uma segunda mistura de componentes catalisadores que são contatados por um segundo período de tempo e um de cujos constituintes é o "pré-contatado", ou seja, a primeira mistura dos componentes catalisadores que foram contatados por um primeiro período de tempo. Por exemplo, uma mistura pós-contatada pode descrever uma mistura de primeiros compostos metaloceno, monômeros olefínicos, composto organoalumínio, e óxido sólido quimicamente tratado, formado através da contatação da mistura pré-contatada de uma parcela desses componentes com quaisquer componentes adicionais acrescentados para compor a mistura pós-contatada. Neste exemplo, o componente adicional acrescentado para compor a mistura pós-contatada é o óxido sólido quimicamente

tratado e opcionalmente pode incluir um composto organoalumínio idêntico ou diferente do composto organoalumínio usado para preparar a mistura pré-contatada conforme aqui descrito. Neste sentido esta descrição pode também ocasionalmente diferenciar entre um componente usado para preparar a mistura pós-contatada e aquele componente após a mistura ter sido preparada.

A expressão "metaloceno" conforme aqui empregada é um composto de coordenação organometálica entre um composto metálico e ao menos um ligante $\eta^{x\geq 5}$ ligado-pi; por exemplo, $\eta^{x\geq 5}$-hidrocarbila, $\eta^{x\geq 5}$-areno, $\eta^{x\geq 5}$-heteroareno, $\eta^{x\geq 5}$-heterocíclico, $\eta^{x\geq 5}$-organila, ou $\eta^{x\geq 5}$-grupo organoheterila ou fração que é aromática (por exemplo, tipo η^5-cicloalcadienila) ou conjugado com (4n + 2) pi-elétrons, onde n é um inteiro, geralmente representando ou 1 ou 2 (por exemplo, tipo η^5-alcadienila). Nesse aspecto, a definição da IUPAC (IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997)) de um metaloceno é muito mais restritiva do que a definição de um "metaloceno" aqui empregada, portanto, a definição da IUPAC para o "metaloceno" não é aqui usada. Nesta revelação, tais ligantes podem ser chamados como ligantes grupo I e compostos que contém ao menos um desses ligantes conforme mencionados como sendo metalocenos. Por exemplo, um metaloceno pode conter ao menos um ligante $\eta^{x\geq 5}$ ligado-pi; por exemplo, um ligante tipo η^5-cicloalcadienila ou ligante tipo η^5-alcadienila, por exemplo, ligante η^5-ciclopentadienila, η^5-indenila, η^5-fluorenila, η^5-alcadienila, η^6-boratabenzeno, e similares. Assim sendo, o metaloceno é indicado como contendo uma fração a η^x (eta-x), de acordo com a nomenclatura habitual, na qual x é um inteiro que

corresponde a um número de átomos que são coordenados em relação ao metal de transição ou que se espera sejam coordenados em relação ao metal de transição, por exemplo, de acordo com a norma de 18-elétrons.

O termo "grupo ligante" é aqui usado para descrever toda a fração química que conecta dois grupos (por exemplo, um ligante grupo I com outro ligante na molécula, ou outro ligante do grupo I ou um ligante do grupo II). O "grupo ligante" inclui uma "ponte" tendo "átomo(s) formadores de ponte". A ponte compreende o menor número de átomos contíguos (átomos formadores de ponte) necessários para atravessar a conexão entre os ligantes ligados (por exemplo, o ligante do grupo I e o outro ligante com o qual está conectado). Geralmente, o grupo ligante e a ponte podem compreender qualquer átomo. Por exemplo, a ponte pode compreender C, Si, Ge, Sn, ou qualquer de suas combinações. O grupo ligante pode estar saturado, ou o grupo ligante pode estar insaturado. A título de exemplo, no metaloceno aqui ilustrado, o "grupo ligante" é todo o grupo hidrocarbileno $C(CH_3)CH_2CH_2CH=CH_2$, ao passo que "ponte ou átomo formador de ponte, é um átomo carbono único". Assim, os denominados catalisadores metaloceno "de geometria condicionada" estão integrados nos metalocenos de composição de catalisador desta descrição.



Em alguns casos, pode ser feita a referência a "grupos cíclicos". Exceto especificação em contrário, o "grupo

cíclico" inclui grupos aromáticos e alifáticos com uma estrutura de anel incluindo grupos homocíclicos e heterocíclicos.

Oligômero alfa olefina, produto oligômero pesado e polialfa olefina - estrutura e propriedades

Um "oligômero alfa olefina" ou "produto oligoméricos" são termos usados para fazer referência ao conjunto de dímeros de alfa olefina, trímeros de alfa olefina e oligômeros de alfa olefina mais altos que surgem da reação da oligomerização. "Produto oligomerizado pesado" se refere ao produto resultante da remoção de alguns dos oligômeros e/ou monômeros de alfa olefinas menores do produto oligomérico a partir do efluente do reator de oligomerização. Por exemplo, "produto oligômero pesado" pode se referir ao conjunto pós-separação de dímeros de alfa olefinas, trímeros de alfa olefina e oligômeros mais altos de alfa olefina. "Polialfa olefina" (PAO) é a expressão usada para descrever os oligômeros alfa olefinas hidrogenados ou substancialmente saturados (por exemplo, produto olefínico pesado hidrogenado). Assim, uma polialfa olefina (PAO) é uma mistura de oligômeros de alfa olefinas hidrogenados (ou alternativamente, substancialmente saturados), contendo unidades derivadas de um monômero de alfa olefinas. O oligômero alfa olefina e as polialfa olefinas (PAOs) preparadas de acordo com esta descrição podem apresentar propriedades que podem ser selecionadas entre uma faixa de possíveis valores. Estas propriedades podem ser alcançadas empregando seus métodos e sistemas catalisadores aqui descritos. As propriedades das PAOs preparadas de acordo com esta descrição também podem ter propriedades que dependem da quantidade (por exemplo, percentual de peso) dos monômeros de

alfa olefinas hidrogenados, dímeros de alfa olefinas hidrogenados, trímeros hidrogenados e/ou oligômeros mais elevados e hidrogenados que estiverem presente no PAO (ou alternativamente, a quantidade de monômeros alfa olefínicos saturados, dímeros saturados de alfa olefinas, trímeros saturados e/ou oligômeros mais elevados saturados. Assim sendo, o termo "hidrogenado", como é aplicado aos monômeros alfa olefinas, dímeros e oligômeros mais altos é aqui usado para refletir que os oligômeros conforme preparados (produto oligomérico ou produto oligômero pesado) foram hidrogenados ou como passo separado ou no passo da própria oligomerização em alguma extensão.

Geralmente, um oligômero de alfa olefina se refere ao conjunto de oligômeros alfa olefinas incluindo dímeros trimeros e/ou oligômeros olefínicos mais altos (contendo quatro ou mais unidades de monômeros alfa olefina). Os monômeros alfa olefinas são usados para produzir os dímeros, trímeros e oligômeros de olefinas mais altas na reação de oligomerização, podem ser os mesmos ou podem ser diferentes. Um efluente de um reator de oligomerização pode incluir o produto de oligômeros de alfa olefina, monômeros de alfa olefinas não oligomerizados, solvente e/ou componente de sistema catalisador entre outros componentes. Em um aspecto, o efluente do reator pode ser processado para fornecer um produto oligomérico de alfa olefina que pode conter todo ou uma parte, do produto oligomérico de alfa olefina e/ou monômero alfa olefínico utilizado para formar o oligômero alfa olefina. Dependendo do método empregado para processar o efluente do reator, o oligômero de alfa olefina pode conter monômero residual de alfa olefina (tipicamente menos do que 1% em peso - outras quantidades são aqui descritas e podem ser utilizadas sem limitação). Neste sentido, os oligômeros

de alfa olefinas podem ser descritos pelos monômero(s) alfa olefínicos empregados para formar os oligômeros, a quantidade de unidades de monômeros alfa olefina encontrada no oligômero de alfa olefina, a quantidade de dímeros no oligômero alfa olefina, a quantidade de trímeros encontrados nos oligômeros de alfa olefina, a quantidade dos oligômeros mais altos encontrados nos oligômeros de alfa olefina, Mw, Mn, uma viscosidade cinemática de 100 °C com uma viscosidade cinemática de 40 °C, índice de viscosidade, ponto de derramamento, ponto de fulgor, ponto de combustão, volatilidade Noack, erros na adição da cabeça à cauda. Essas características de oligômeros de alfa olefina são independentemente aqui descritas e os oligômeros de alfa olefinas podem ser descritos, empregando-se qualquer combinação de monômero alfa olefina utilizada para formar os oligômeros aqui descritos, a quantidade de unidades de monômeros alfa olefinas encontrados no oligômero alfa olefina aqui descrito, a quantidade de dímeros no oligômero de alfa olefina, a quantidade de trímeros encontrada nos oligômeros de alfa olefina aqui descrito, a quantidade de oligômeros mais altos encontrados no oligômero de alta olefina aqui descrito, Mw aqui descrito, Mn aqui descrito, viscosidade cinemática 100 °C aqui descrita, o índice de viscosidade aqui descrito, o ponto de derramamento aqui descrito, o ponto de fulgor aqui descrito, o ponto de combustão aqui descrito, a volatilidade Noack aqui descrita, e/ou erros na adição de cabeça à cauda aqui descritos. Geralmente, essas características também podem ser aplicadas em qualquer combinação e sem limitação a qualquer fração de oligômeros de alfa olefina aqui descrita (por exemplo, produto de oligômero pesado. Em algumas conformações, o oligômero alfa olefina pode ser separado (por exemplo, por destilação), para ser

produzido um oligômero pesado. Dependendo do modo de separação empregado, este método de separação pode remover ao menos uma parcela do monômero de alfa olefina, dímeros e/ou trímeros. Além disso, dependendo do método de separação empregado, o método de fracionamento pode não remover todo o monômero de alfa olefina e o produto de oligômero pesado pode ter um teor de monômero de alfa olefina. Em algumas modalidades, o teor residual de monômero alfa olefina do oligômero separa de alfa olefina pode ser especificado como qualquer valor aqui estipulado.

Em uma modalidade não restritiva, o conjunto de monômeros alfa olefina e produto de oligômero alfa olefina que abandona um reator (isto é, o efluente do reator) pode compreender: a) menos do que 15% em peso de monômero alfa olefina, b) menos de 20% em peso de dímeros e c) mais do que 60% em peso de oligômeros mais elevados. Em outras modalidades, a coleta de monômero alfa olefina e de produto oligômero alfa olefina que abandona o reator, (isto é, o efluente do reator) pode compreender: a) menos do que 12% em peso de monômero alfa olefina, b) menos de 15% em peso de dímeros e c) mais do que 65% em peso de oligômeros mais elevados. Em algumas modalidades não restritivas, um produto oligomérico de alfa olefina pode ser produzido de um monômero de alfa olefina consistindo essencialmente de uma alfa olefina C_8 normal. Outras modalidades ficarão rapidamente aparentes da presente descrição.

Em uma modalidade não restritiva, um produto oligomérico pode compreender: a) menos do que 20% em peso de dímeros e b) mais do que 70% em peso de oligômeros mais elevados e tendo i) uma viscosidade cinemática de 100 °C de ao menos 15 cSt, e ii) um índice de viscosidade superior a 150. Em uma modalidade não restritiva um produto oligomérico pode ser

produzido a partir de monômero de alfa olefina consistindo essencialmente de uma alfa olefina C_8 normal e pode compreender a) menos do que 15% em peso de dímeros e b) mais do que 75% em oligômeros mais elevados; e tendo i) uma viscosidade cinemática de 100 °C desde 30 cSt até 50 cSt e ii) um índice de viscosidade de 150 a 260. Em uma modalidade não restritiva, um produto oligomérico pode ser produzido de um monômero de alfa olefina que consiste essencialmente de uma alfa olefina C_8 normal e pode compreender a) menos do que 12% em peso de dímeros e b) mais do que 75% em peso de oligômeros mais elevados; e pode ter i) uma viscosidade cinemática de 100 °C de 80 cSt até 140 cSt e ii) um índice de viscosidade de 150 a 260. Outras modalidades se tornam prontamente aparentes da presente descrição.

Em uma modalidade não restritiva, um produto oligomérico obtido pela separação de um efluente de reator, (por exemplo, um produto oligomérico pesado ou qualquer outro) pode ter um conteúdo residual de monômero alfa olefina inferior a 1% em peso; alternativamente, menos de 0,8% em peso; alternativamente, menos de 0,6% em peso; alternativamente, menos de 0,5% em peso; alternativamente, menos de 0,4% em peso; alternativamente, menos de 0,3% em peso; alternativamente, menos de 0,2% em peso; ou alternativamente, menos de 0,1% em peso.

Em uma modalidade não restritiva, um produto oligomérico pesado pode compreender: a) menos do que 1% em peso de monômero alfa olefina, b) menos do que 3% em peso de dímeros e c) mais do que 80% em peso de oligômeros mais elevados; e tendo i) uma viscosidade cinemática de 100 °C de ao menos 15 cSt, e ii) um índice de viscosidade superior a 150. Em algumas modalidades não restritivas um produto pesado oligomérico pode ser produzido a partir de monômero de alfa

olefina consistindo essencialmente de uma alfa olefina C_8 normal e pode compreender a) menos do que 15% em peso de dímeros e b) mais do que 75% em oligômeros mais elevados; e tendo i) uma viscosidade cinemática de 100 °C desde 30 cSt até 50 cSt e ii) um índice de viscosidade de 150 a 260. Em uma modalidade não restritiva, um produto oligomérico pode ser produzido de um monômero de alfa olefina que consiste essencialmente de uma alfa olefina C_8 normal e pode compreender um produto de oligômeros alfa olefina: a) menos do que 0,5% em peso de monômero alfa olefina, b) menos do que 1,5% em peso de dímeros e c) mais do que 88% em peso de oligômeros mais elevados; e pode ter i) uma viscosidade cinemática de 100 °C de 30 cSt até 50 cSt e ii) um índice de viscosidade de 150 a 260. Em outra modalidade não restritiva, um produto oligomérico pesado pode ser produzido de um monômero de alfa olefina que consiste essencialmente de uma alfa olefina C_8 normal, compreendendo o produto oligomérico de alfa olefina: a) menos do que 0,4% em peso de monômero de alfa olefina, b) menos do que 1,5% em peso de dímeros e c) mais do que 88% em peso de oligômeros mais elevados; tendo: i) uma viscosidade cinemática de 100 °C de 80 cSt até 140 cSt e ii) um índice de viscosidade de 150 a 260. Outras modalidades do produto oligomérico pesado tornam-se prontamente compreensíveis a partir da presente descrição.

Em outro aspecto, o PAO pode ser descrito pelo monômero (s) alfa olefina empregado para formar o PAO, a quantidade de unidades de monômero alfa olefina encontradas na PAO, a quantidade de monômero hidrogenado encontrada no PAO, a quantidade de dímeros hidrogenados encontrada no PAO, a quantidade de trímeros hidrogenados encontrada no PAO, a quantidade de oligômeros hidrogenados mais elevados

encontrada no PAO, Mw, Mn, uma viscosidade cinemática de 100 °C, uma viscosidade cinemática de 40 °C, índice de viscosidade, ponto de derramamento, ponto de fulgor, ponto de combustão, volatilidade Noack, resultado do teste RPVOT, erros na adição de cabeça até a cauda, tacticidade, índice de Bernoulli, número de Markov, uma estabilidade de cisalhamento conforme medida pelo processo ASTM D6278-07, índice de polidispersidade, e/ou a presença ou ausência de cristalização discernível. Estas características do PAO são descritas independentemente aqui e PAO pode ser descrita, empregando-se qualquer combinação do monômero alfa olefina empregado para formar o PAO aqui descrito, a quantidade de unidades de monômero alfa olefina encontrada na PAO aqui descrito, a quantidade de monômero hidrogenado encontrada no PAO aqui descrito, a quantidade de dímeros hidrogenados encontrada no PAO aqui descrito, a quantidade de trímeros hidrogenados encontrada no PAO aqui descrito, a quantidade de oligômeros hidrogenados mais elevados encontrada no PAO aqui descrito, Mw aqui descrito, Mn aqui descrito, viscosidade cinemática de 100 °C aqui descrita, uma viscosidade cinemática de 40 °C aqui descrito, índice de viscosidade aqui descrito, ponto de derramamento aqui descrito, ponto de fulgor aqui descrito, ponto de combustão aqui descrito, volatilidade Noack aqui descrito, resultado do teste RPVOT aqui descrito, erros na adição de cabeça até a cauda aqui descrito, tacticidade aqui descrita, índice de Bernoulli aqui descrito, e/ou a presença ou ausência de cristalização discernível aqui descrito.

A título de exemplo, em uma modalidade não restrita, uma polialfa olefina (PAO) derivada da hidrogenação de um produto oligomérico pesado pode ter um índice de Bernoulli inferior a 1.65; ou alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.4.

Em outra conformação não restritiva, a polialfa olefina pode ter nenhuma cristalização discernível acima de -40 °C conforme determinado pela calorimetria de escaneamento diferencial empregando processo ASTM D3418. Em outro exemplo não restritivo, a polialfa olefina pode ter um ponto de derramamento de -30 °C até -90 °C, a polialfa olefina pode ter um RPVOT conforme medido pelo processo ASTMD 2272 na presença de 0.5% do antioxidante Naugalube ® APAN de ao menos 2100 minutos, sendo que a polialfa olefina pode ter um índice de Bernoulli inferior a 1.65 ou dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.4, ou qualquer combinação dessas propriedades. Outras modalidades podem ser prontamente verificadas a partir da presente descrição.

Em um aspecto, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina, e/ou polialfa olefinas que podem ser produzidas de acordo com os métodos aqui descritos, podem ser produzidos empregando-se um monômero olefínico compreendendo uma alfa olefina; alternativamente, uma alfa olefina normal. Segundo uma modalidade, o monômero olefínico pode compreender ao menos 60% em peso, 70% em peso, 75% em peso, 80% em peso, 82.5% em peso, 85% em peso, 87.5% em peso, 90% em peso, 91% em peso, 92% em peso, 93% em peso, 94% em peso, 95% em peso, 96% em peso, 97% em peso, ou 98% em peso, de alfa olefina. Em algumas modalidades, o monômero de olefina pode compreender ao menos 60% em peso, 70% em peso, 75% em peso, 80% em peso, 82.5% em peso, 85% em peso, 87.5% em peso, 90% em peso, 91% em peso, 92% em peso, 93% em peso, 94% em peso, 95% em peso, 96% em peso, 97% em peso, ou 98% em peso, de alfa olefina normal. De maneira geral, a alfa olefina do monômero de olefina pode ser qualquer alfa olefina ou alfa olefina normal (simples ou mistura) aqui descrita.

Uma ampla faixa de monômeros alfa olefina pode oligomerizada de acordo com os métodos aqui indicados. Por exemplo, os métodos aqui descritos são aplicáveis a monômeros alfa olefina tão reduzidos quanto o propileno e tão grandes quanto as ceras que possuem 70 ou 75 átomos carbono. Em um aspecto em qualquer modalidade aqui descrita, o oligômero alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefinas e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero alfa olefina compreendendo, ou consistindo essencialmente de uma alfa olefina C_3 a C_{70}; alternativamente, uma alfa olefina C_3 a C_{40}; alternativamente, uma alfa olefina C_4 a C_{20}; alternativamente, uma alfa olefina C_5 a C_{18}; alternativamente, uma alfa olefina C_6 a C_{16}; ou alternativamente, uma alfa olefina C_8 a C_{12}. Um uma modalidade, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero alfa olefina compreendendo, ou consistindo essencialmente de uma alfa olefina C_6, uma alfa olefina C_8, uma alfa olefina C_{10}, uma alfa olefina C_{12}, uma alfa olefina C_{14}, uma alfa olefina C_{16}, ou qualquer de suas combinações; alternativamente, uma alfa olefina C_8, uma alfa olefina C_{10}, e uma alfa olefina C_{12}, ou qualquer de suas combinações; alternativamente, uma alfa olefina C_6; alternativamente, uma alfa olefina C_8; alternativamente, uma alfa olefina C_{10}; alternativamente, uma alfa olefina C_{12}; alternativamente, uma alfa olefina C_{14} ; alternativamente, uma alfa olefina C_{16}; ou alternativamente, uma alfa olefina C_{18}. Em um outro aspecto, e em qualquer modalidade adequada aqui descrita os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina, e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero de alfa olefina compreendendo ou consistindo essencialmente de uma alfa olefina normal de C_3 a C_{70}; alternativamente, uma alfa olefina normal de C_3 a C_{40}; alternativamente, uma alfa olefina

normal de C_4 a C_{20}; alternativamente, uma alfa olefina normal de C_5 a C_{18}; alternativamente, uma alfa olefina normal de C_6 a C_{16}; ou alternativamente, uma alfa olefina normal de C_8 a C_{12}. Um uma modalidade, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero alfa olefina compreendendo, ou consistindo essencialmente de uma alfa olefina normal C_6, uma alfa olefina normal C_8, uma alfa olefina normal C_{10}, uma alfa olefina normal C_{12}, uma alfa olefina normal C_{14}, uma alfa olefina normal C_{16}, ou qualquer de suas combinações; alternativamente, uma alfa olefina normal C_8, uma alfa olefina normal C_{10}, e uma alfa olefina normal C_{12}, ou qualquer de suas combinações; alternativamente, uma alfa olefina normal C_6; alternativamente, uma alfa olefina normal C_8; alternativamente, uma alfa olefina normal C_{10}; alternativamente, uma alfa olefina normal C_{12}; alternativamente, uma alfa olefina normal C_{14}; alternativamente, uma alfa olefina normal C_{16}; ou alternativamente, uma alfa olefina normal C_{18}.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui descrita, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero alfa olefina compreendendo ou consistindo essencialmente de 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno; ou qualquer de suas combinações; alternativamente, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeno, ou qualquer de suas combinações; alternativamente, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, ou qualquer de suas combinações. Em algumas modalidades, os

oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina, e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero alfa olefina compreendendo ou consistindo essencialmente de 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, ou qualquer de suas combinações; alternativamente, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, ou qualquer de suas combinações. Em outras modalidades, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero alfa olefina compreendendo ou consistindo essencialmente de 1-penteno, alternativamente, 1-hexeno, alternativamente, 1-hepteno, alternativamente, 1-octeno, alternativamente, 1-noneno, alternativamente, 1-deceno, alternativamente, 1-undeceno, alternativamente, 1-dodeceno, alternativamente, 1-trideceno, alternativamente, 1-tetradeceno, alternativamente, 1-pentadeceno, alternativamente, 1-hexadeceno, alternativamente, 1-heptadeceno, alternativamente, 1-octadeceno.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui descrita, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero alfa olefina compreendendo ou consistindo essencialmente de uma alfa olefina tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser um inteiro de 1 a 17; alternativamente tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, na qual n pode ser um inteiro de 2 a 15; alternativamente, tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser um inteiro de 3 a 13; alternativamente, tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser um inteiro de 5 a 9; ou alternativamente tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$. Em algumas modalidades, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina e/ou o PAO podem ser produzidos de um monômero alfa olefina compreendendo, ou consistindo

essencialmente de uma alfa olefina tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser 3; alternativamente uma alfa olefina tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser 5, alternativamente uma alfa olefina tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser 7; alternativamente uma alfa olefina tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser 9; alternativamente uma alfa olefina tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser 11; alternativamente uma alfa olefina tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser 13; ou alternativamente uma alfa olefina tendo a fórmula $CH_2=CH(CH_2)_nCH_3$, onde n pode ser 15.

Em um aspecto, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina, e/ou o PAO que podem ser produzidas de acordo com os métodos aqui descritos, podem ser produzidos empregando-se um monômero olefínico compreendendo ou consistindo essencialmente de uma mistura de alfa olefinas; ou alternativamente, uma mistura de alfa olefinas normais. Geralmente, o monômero olefínico pode ser uma mistura de quaisquer alfa olefinas aqui descritas; ou alternativamente qualquer alfa olefina normal aqui descrita. Em uma modalidade a mistura de alfa olefinas pode compreender ao menos 50% em peso, ao menos 60% em peso, 70% em peso, 75% em peso, 80% em peso, 85% em peso, 90% em peso, 92.5% em peso, ou 95% em peso, de qualquer faixa de números de carbono de alfa olefinas aqui descritas; alternativamente, de qualquer combinação de alfa olefinas de números simples de carbono aqui descritos; ou alternativamente de qualquer alfa olefina normal numerada de carbono simples aqui descrita. Em algumas modalidades não restritivas, a mistura de alfa olefinas normais pode compreender ao menos 50% em peso, ao menos 60% em peso, 70% em peso, 75% em peso, 80% em peso, 85% em peso, 90% em peso, 92.5% em peso, ou 95% em peso, de

qualquer faixa carbono numerada de alfa olefinas normais aqui descritas; alternativamente, qualquer combinação de alfa olefinas normais numeradas de carbono simples aqui descritas; ou alternativamente qualquer alfa olefina normal de número simples aqui descrita.

Em outro aspecto, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina, e/ou o PAO que podem ser produzidos de acordo com os métodos aqui descritos, podem ser produzidos empregando-se um monômero alfa olefina compreendendo ou consistindo essencialmente de uma mistura de alfa olefinas normais. Geralmente, a mistura de alfa olefina pode ser uma mistura de quaisquer alfa olefinas aqui descritas. Em uma modalidade, a mistura de alfa olefinas pode compreender ao menos 50% em peso, ao menos 60% em peso, ao menos 70% em peso, 75% em peso, 80% em peso, 85% em peso, 90% em peso, 92.5% em peso, ou 95% em peso, de qualquer faixa de números carbono de alfa olefinas aqui descritas; alternativamente, qualquer combinação de alfa olefinas de números simples de carbono aqui descritos; ou alternativamente qualquer alfa olefina normal numerada de carbono simples aqui descrita. Em outro aspecto ainda os oligômeros alfa olefinas, qualquer fração dos oligômeros alfa olefinas e/ou o PAO que pode ser produzido de acordo com os métodos aqui descritos, podem ser produzidos empregando-se um monômero alfa olefina normal compreendendo, ou consistindo essencialmente de uma mistura de alfa olefina normais. Geralmente, a mistura de alfa olefinas normais pode ser uma mistura de qualquer alfa olefina normal aqui descrita. Em uma modalidade, a mistura de alfa olefinas normais pode compreender ao menos 50% em peso, ao menos 60% em peso, 70% em peso, 75% em peso, 80% em peso, 85% em peso, 90% em peso, 92.5% em peso, ou 95% em peso, de qualquer faixa carbono

numerada de alfa olefinas normais aqui descritas alternativamente, qualquer combinação de qualquer alfa olefinas normal numerada de carbono simples aqui descrita; ou alternativamente qualquer alfa olefina normal de número simples aqui descrita.

Em um exemplo não restritivo, o monômero de olefina pode compreender uma mistura de alfa olefinas compreendendo ao menos 80% em peso de alfa olefinas C_6 a C_{16}; alternativamente, ao menos 60% em peso de uma alfa olefina C_6 e C_{14}; alternativamente, ao menos 90% em peso de uma alfa olefina normal C_8 a C_{12}; alternativamente, ao menos 85% em peso de 1-hexeno, 1-deceno, e 1-tetradeceno; alternativamente, ao menos 75% de 1-octeno; ou alternativamente, ao menos 75% de uma alfa olefina normal consistindo essencialmente de 1-octeno. Em algumas modalidades não restritivas, a alfa olefina numerada de carbono simples que pode ser utilizada em uma mistura de alfa olefina, pode consistir essencialmente de uma alfa olefina C_6; alternativamente, uma alfa olefina C_8; alternativamente, uma alfa olefina C_{10}; alternativamente, uma alfa olefina C_{12}; alternativamente, uma alfa olefina C_{14}; ou alternativamente, uma alfa olefina C_{16}. Em outras modalidades não restritivas, a alfa olefina normal de numeração de carbono simples que pode ser utilizada em uma mistura normal de alfa olefina, pode consistir essencialmente de uma alfa olefina normal C_6; alternativamente, uma alfa olefina normal C_8; alternativamente, uma alfa olefina normal C_{10}; alternativamente, uma alfa olefina normal C_{12}; alternativamente, uma alfa olefina normal C_{14}; ou alternativamente, uma alfa olefina normal C_{16}. Outras misturas potenciais que podem ser empregadas como monômeros de alfa olefina normal, tornam-se prontamente compreensíveis da presente descrição.

Conforme descrito, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefinas e/ou a polialfa olefina de qualquer aspecto ou modalidade podem ser produzidos pela oligomerização de uma alfa olefina. Os oligômeros alfa olefina produzidos na oligomerização compreendem unidades derivadas dos monômeros alfa olefina. Uma pessoa com habilidade comum nesta técnica reconhecerá que um sistema catalisador empregado para formar os oligômeros alfa olefina pode isomerizar o monômero alfa olefina para uma olefina não-alfa (por exemplo, uma olefina interna). Alternativamente, ou adicionalmente, a matéria-prima de alfa olefina pode conter quantidades de olefinas não-alfa. Dependendo do sistema catalisador empregado, as olefina não alfa podem ser integradas no oligômero de alfa olefina (e de tal modo que a polialfa olefina pode conter unidades de monômero alfa olefina em combinação com unidades monômero olefina internas). Em alguns casos, o sistema catalisador poderá limitar a extensão da isomerização de alfa olefina e/ou limitar a quantidade de olefinas não-alfa integradas no oligômero alfa olefínico. Por conseguinte, uma característica dos oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina e/ou a polialfa olefina, pode ser o percentual de unidades alfa olefina no oligômero alfa olefina, fração de oligômeros alfa olefina e/ou PAO. Assim, em qualquer modalidade descrita, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefinas e/ou a polialfa olefina aqui descrita, podem compreender ao menos 70% de unidades de monômero alfa olefina; alternativamente ao menos 75% de unidades de monômero alfa olefina; alternativamente ao menos 80% de unidades de monômero alfa olefina; alternativamente ao menos 85% de unidades de monômero alfa olefina; alternativamente ao menos 90% de unidades de

monômero alfa olefina; alternativamente ao menos 95% de unidades de monômero alfa olefina; alternativamente ao menos 98% de unidades de monômero alfa olefina; alternativamente ao menos 99% de unidades de monômero alfa olefina. Em um outro aspecto, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina, e/ou a polialfa olefina de acordo com qualquer modalidade podem consistir essencialmente de unidade monômero alfa olefina. Geralmente, a alfa olefina pode ser qualquer alfa olefina aqui descrita.

Em um aspecto, o conjunto de monômero alfa olefina e de produto oligômero alfa olefina no efluente do reator, o produto alfa olefina ou uma fração do produto oligomérico alfa olefina de acordo com esta descrição, podem compreender menos do que 20% em peso de monômero alfa olefina, alternativamente menos de 17.5% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 15% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 12.5% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 10% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 9% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 8% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 7% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 6% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 5% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 4% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 3% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 2% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 1% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 0.8% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 0.6% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 0.4% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos

de 0.3% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 0.2% em peso de monômero alfa olefina; alternativamente menos de 0.1% em peso de monômero alfa olefina. Em alguma modalidades, o conteúdo de monômero alfa olefina pode ser chamado como monômero alfa olefina residual (por exemplo, um efluente separado do reator ou oligômero de olefina separado entre outros), e pode empregar qualquer conteúdo de valor de monômero alfa olefina aqui descrito. Em um aspecto, o conjunto de monômero alfa olefina e produto de oligômero alfa olefina, o produto alfa olefina, ou uma fração do produto oligômero alfa olefina de acordo com esta descrição podem compreender menos de 20% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 19% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 18% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 17% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 16% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 15% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 14% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 13% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 12% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 11% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 10% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 9% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 8% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 7% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 6% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 5% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 4% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 3% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 2.5% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 2% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 1.75% em peso de dímeros;

alternativamente, menos de 1.5% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 1.25% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 1% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.9% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.8% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.7% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.6% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.5% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.4% em peso de dímeros; ou alternativamente, menos de 0.3% em peso de dímeros. Em um outro aspecto, o conjunto de monômero alfa olefina e produto de oligômero alfa olefina, o produto alfa olefina, ou uma fração do produto oligômero alfa olefina, de acordo com esta descrição, podem compreender menos do que 20% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 17.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 15% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 12.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 10% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 7.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 4% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 3% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 2% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 1.75% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 1.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 1.25% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 1% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.9% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.8% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.7% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.6% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.5% em peso de trímeros;

alternativamente, menos de 0.4% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.3% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.2% em peso de trímeros; ou alternativamente, menos de 0.1% em peso de trímeros. Em um outro aspecto, o conjunto de monômero alfa olefina e produto oligômero alfa olefina, ou produto alfa olefina, ou uma fração do produto oligômero alfa olefina de acordo com esta descrição, podem compreender ao menos 50% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 55% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 60% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 62.5% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 65% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 67,5% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 70% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 77.5% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 80% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 82.5% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 87% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 88% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 89% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 90% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 91% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 92% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 93% em peso de oligômeros mais altos; ou alternativamente, ao menos 95% em peso de oligômeros mais altos. Além disso, qualquer combinação apropriada destas características de percentuais de peso elevados de oligômero pesado pode ser usada para descrever uma fração do oligômero pesado conforme aqui descrito. Geralmente, o percentual de peso de um monômero

alfa olefina de dímeros, trímeros e oligômeros mais altos do produto oligômero pesado, satisfazem a fórmula: monômeros + dímeros + trímeros + oligômeros mais altos = 100. Em alguns casos, pode ser desejado apenas de fazer referência à composição de oligômero pesado em termos de oligômeros e, neste caso, ao percentual de peso de dímeros, trímeros e oligômeros mais elevados do produto oligômero pesado satisfazem a fórmula: dímeros + trímeros + oligômeros mais altos = 100.

Em um aspecto, o PAO fornecido de acordo com esta descrição, pode compreender menos do que 1% em peso de monômeros alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos de 0.8% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado;alternativamente, menos de 6% em dímeros; alternativamente, menos de 5% de peso em dímeros; alternativamente, menos de 4.5% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 4% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 3% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 2.5% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 2% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 1.75% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 1.5% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 1.25% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 1% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.9% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.8% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.7% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.6% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.5% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.4% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.3% em peso de dímeros; alternativamente, menos de 0.2% em peso de dímeros; ou

alternativamente, menos de 0.1% em peso de dímeros. Em outro aspecto, o produto oligômero pesado ou uma fração do produto oligômero pesado pode compreender menos de 20% de trímeros; alternativamente, menos de 17.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 15% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 12.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 10% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 7.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 4% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 3% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 2% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 1.75% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 1.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 1.25% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 1% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.9% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.8% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.7% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.6% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.5% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.4% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.3% em peso de trímeros; alternativamente, menos de 0.2% em peso de trímeros; ou alternativamente, menos de 0.1% em peso de trímeros. Em um outro aspecto ainda, o produto oligômero pesado, ou uma fração do produto oligômero pesado pode compreender ao menos 80% em peso de oligômeros mais altos; ao menos 82.5% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 85% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 86% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 87% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao

menos 88% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 89% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 90% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 91% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 92% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 93% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 94% em peso de oligômeros mais altos; ou alternativamente, ao menos 95% em peso de oligômeros mais altos. Além disso, qualquer combinação apropriada destas características de percentuais de peso elevados de oligômero pesado pode ser usada para descrever uma fração do oligômero pesado conforme aqui descrito. Geralmente, o percentual de peso de um monômero alfa olefina de dímeros, trímeros e oligômeros mais altos do produto oligômero pesado, satisfazem a fórmula: monômeros + dímeros + trímeros + oligômeros mais altos = 100. Em alguns casos, pode ser desejado apenas de fazer referência à composição de oligômero pesado em termos de oligômeros e, neste caso, ao percentual de peso de dímeros, trímeros e oligômeros mais elevados do produto oligômero pesado satisfazem a fórmula: dímeros + trímeros + oligômeros mais altos = 100.

Em um aspecto, o PAO fornecido de acordo com esta descrição, pode compreender menos do que 1% em peso de monômeros alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos de 0.8% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos de 0.6% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos de 0.5% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos de 0.4% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos de 0.3% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado; alternativamente, menos de 0.2% em peso

de monômero alfa olefina hidrogenado; ou alternativamente, menos de 0.1% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado. Em outro aspecto, o PAO preparado de acordo com esta descrição pode compreender menos de 10% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 9% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 8% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 7% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 6% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 5% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 4% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 4.5% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 3.5% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 3% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 2.5% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 2% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 1.75% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 1.5% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 1.25% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 1% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.9% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.8% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.7% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.6% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.5% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.4% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.3% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.2% em peso de dímeros hidrogenados; ou alternativamente, menos de 0.1% em peso de dímeros hidrogenados. Em outro aspecto, o PAO de

acordo com esta descrição, pode compreender menos de 20% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 17.5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 12.5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 10% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 7.5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 4% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 3% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 2% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 1.75% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 1.5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 1.25% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 1% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.9% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.8% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.7% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.6% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.4% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.3% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, menos de 0.2% em peso de trímeros hidrogenados; ou alternativamente, menos de 0.1% em peso de trímeros hidrogenados. Em outro aspecto, o PAO de acordo com esta descrição, pode compreender ao menos 80% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; ao menos 82.5% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 85% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 86% em peso de oligômeros mais

altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 87% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 88% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 89% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 90% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 91% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 92% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 93% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 94% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; ou alternativamente, ao menos 95% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados. Além disso, qualquer combinação apropriada dessas características poderá ser empregada para descrever o PAO aqui revelado. Geralmente, o percentual de peso de monômero alfa olefina hidrogenados, dímeros hidrogenados, trímeros hidrogenados e oligômeros mais altos hidrogenados do PAO satisfazem a fórmula: monômero + dímero + trímero + oligômero mais alto = 100. Em algumas instâncias pode ser desejado fazer referência ao PAO em termos dos oligômeros e nesses casos, o percentual de peso dos dímeros hidrogenados, trímeros hidrogenados e oligômeros mais altos hidrogenados do PAO satisfazem a fórmula: dímeros + trímeros + oligômeros mais altos = 100. Ao fazer referência ao PAO, os monômeros hidrogenados, dímeros hidrogenados, trímeros hidrogenados e olefinas mais altas hidrogenadas também podem ser referenciados como monômeros saturados, dímeros saturados, trímeros saturados e oligômeros mais altos saturados (respectivamente), e qualquer número vinculado com monômeros hidrogenados, dímeros hidrogenados, trímeros hidrogenados, e olefinas mais altas hidrogenadas pode ser aplicado à respectiva alternativa saturada.

Em um aspecto, esta descrição prevê que oligômeros alfa olefina, uma fração dos oligômeros alfa olefina, o produto oligômero pesado, e/ou o PAO podem ter um Mw mínimo de 400; alternativamente, ao menos 500; alternativamente, ao menos 600, alternativamente, ao menos 700; alternativamente, ao menos 800; alternativamente, ao menos 900; alternativamente, ao menos 1.000; alternativamente, ao menos 1.250; alternativamente, ao menos 1.500; alternativamente, ao menos 1.750; alternativamente, ao menos 2.000; alternativamente, ao menos 2.250; alternativamente, ao menos 2.500; alternativamente, ao menos 2.750; alternativamente, ao menos 3.000; alternativamente, ao menos 3.500; alternativamente, ao menos 4.000; alternativamente, ao menos 4.500; alternativamente, ao menos 5.000; alternativamente, ao menos 5.500; alternativamente, ao menos 6.000; alternativamente, ao menos 6.500; alternativamente, ao menos 7.000; alternativamente, ao menos 7.500; alternativamente, ao menos 8.000; alternativamente, ao menos 8.500; alternativamente, ao menos 9.000; alternativamente, ao menos 9.500; alternativamente, ao menos 10.000; alternativamente, ao menos 11.000; alternativamente, ao menos 12.000; alternativamente, ao menos 13.000; alternativamente, ao menos 14.000; alternativamente, ao menos 15.000; alternativamente, ao menos 16.000; alternativamente, ao menos 17.000; alternativamente, ao menos 18.000; alternativamente, ao menos 19.000; alternativamente, ao menos 20.000; alternativamente, ao menos 22.500; alternativamente, ao menos 25.000; ou alternativamente, ao menos 30.000. Exceto especificação em contrário, os oligômeros alfa olefina, fração dos oligômeros alfa olefina, e/ou o PAO desta descrição podem ter um limite superior de Mw de 60.000; alternativamente, 55.000; alternativamente, 50.000; alternativamente, 47.500;

alternativamente, 45.000; alternativamente, 42.500; alternativamente, 40.000; alternativamente, 37.500; alternativamente, 35.000; alternativamente, 32.500; alternativamente, 30.000; alternativamente, 27.500; alternativamente, 25.000; alternativamente, 22.500; alternativamente, 20.000; alternativamente, 19.000; alternativamente, 18.000; alternativamente, 17.000; alternativamente, 16.000; alternativamente, 15.000; alternativamente, 14.000; alternativamente, 13.000; alternativamente, 12.000; alternativamente, 11.000; alternativamente, 10.000; alternativamente, 9.000; alternativamente, 8.500; alternativamente, 8.000; alternativamente, 7.500; alternativamente, 7.000; alternativamente, 6.500; alternativamente, 6.000; alternativamente, 5.500; alternativamente, 5.000; alternativamente, 4.500; alternativamente, 4.000; alternativamente, 3.000; alternativamente, 2.750; alternativamente, 2.500; alternativamente, 2.000; alternativamente, 1.750; alternativamente, 1.500; alternativamente, 1.250 ; alternativamente, 1.000. Em outro aspecto, oligômeros alfa olefina, uma fração dos oligômeros alfa olefina, o produto oligômero pesado, e/ou os PAO desta descrição podem ter Mw oscilando de qualquer Mw de PAO mais baixo aqui descrito a qualquer nível de Mw PAO máximo aqui descrito. Em modalidades não restritivas, os oligômeros alfa olefina, uma fração dos oligômeros alfa olefina, o produto oligômero pesado e oligômeros alfa olefina e/ou a PAO desta descrição podem ter um Mw variando de 1.500 a 15.000, alternativamente variando de 2.000 a 12.500 ou alternativamente de 2.500 a 10.000. Em umas modalidades não restritiva um PAO desta descrição pode ter um Mw variando de 2.000 a 4.500; alternativamente variando de 2.500 a 4.000; ou

alternativamente 2.700 a 3.750. Em outras modalidades não-restritivas um PAO desta revelação pode ter um Mw variando de 3.500 a 6.000; alternativamente variando de 4.000 a 5.500; alternativamente de 4.250 a 5.250.

Em um aspecto esta descrição prevê que os oligômeros alfa olefina, uma fração dos oligômeros alfa olefina, o produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter um Mn no mínimo de 400; alternativamente, ao menos 500; alternativamente, ao menos 600; alternativamente, ao menos 700; alternativamente, ao menos 800; alternativamente, ao menos 900; alternativamente, ao menos 1.000; alternativamente, ao menos 1.250; alternativamente, ao menos 1.500; alternativamente, ao menos 1.750; alternativamente, ao menos 2.000; alternativamente, ao menos 2.250; alternativamente, ao menos 2.500; alternativamente, ao menos 2.750; alternativamente, ao menos 3.000; alternativamente, ao menos 3.500; alternativamente, ao menos 4.000; alternativamente, ao menos 4.500; alternativamente, ao menos 5.000; alternativamente, ao menos 5.500; alternativamente, ao menos 6.000; alternativamente, ao menos 6.500; alternativamente, ao menos 7.000; alternativamente, ao menos 7.500; alternativamente, ao menos 8.000; alternativamente, ao menos 8.500; alternativamente, ao menos 9.000; alternativamente, ao menos 9.500; alternativamente, ao menos 10.000; alternativamente, ao menos 11.000; alternativamente, ao menos 12.000; alternativamente, ao menos 13.000; alternativamente, ao menos 14.000; alternativamente, ao menos 15.000; alternativamente, ao menos 16.000; alternativamente, ao menos 17.000; alternativamente, ao menos 18.000; alternativamente, ao menos 19.000; alternativamente, ao menos 20.000; alternativamente, ao menos 22500; alternativamente, ao menos 25.000; ou alternativamente, ao menos 30,000. Exceto especificado de

outra maneira, os oligômeros alfa olefina, uma fração dos oligômeros alfa olefina e/ou os PAO desta descrição podem ter um limite superior de Mn de 60.000; alternativamente, 55.000; alternativamente, 50.000; alternativamente, 47.500; alternativamente, 45.000; alternativamente, 42.500; alternativamente, 40.000; alternativamente, 37.500; alternativamente, 35.000; alternativamente, 32.500; alternativamente, 30.000; alternativamente, 27.500; alternativamente, 25.000; alternativamente, 22.500; alternativamente, 20.000; alternativamente, 19.000; alternativamente, 18.000; alternativamente, 17.000; alternativamente, 16.000; alternativamente, 15.000; alternativamente, 14.000; alternativamente, 13.000; alternativamente, 12.000; alternativamente, 11.000; alternativamente, 10.000; alternativamente, 9.000; alternativamente, 8.500; alternativamente, 8.000; alternativamente, 7.500; alternativamente, 7.000; alternativamente, 6.500; alternativamente, 6.000; alternativamente, 5.500; alternativamente, 5.000; alternativamente, 4.500; alternativamente, 4.000; alternativamente, 3.000; alternativamente, 2.750; alternativamente, 2.500; alternativamente, 2.000; alternativamente, 1.750; alternativamente, 1.500; alternativamente, 1.250; alternativamente, 1.000. Em um aspecto, os oligômeros alfa olefina, uma fração dos oligômeros alfa olefina, o produto oligômero pesado e/ou os PAO desta descrição podem ter uma faixa de Mw variando de qualquer PAO Mn menor aqui descrito a qualquer PAO Mw máximo aqui descrito. Em modalidades não-restritivas os oligômeros alfa olefina, uma fração dos oligômeros alfa olefina, o produto oligômero pesado e/ou o PAO desta descrição podem ter um Mw oscilando de 1.500 a 15.000; alternativamente,

oscilando de 2,000 a 12,500; ou alternativamente, 2.500 a 10.000. Em alguma modalidades não-restritivas, uma PAO dessa descrição pode ter um Mn oscilando de 2.000 a 4.500; alternativamente, oscilando de 2.500 a 4.000; ou alternativamente, oscilando de 2.750 a 3.750. Em outras modalidades não-restritivas, a PAO desta descrição tem um Mn oscilando de 3.500 a 6.000, alternativamente, oscilando de 4.000 a 5.500; alternativamente, 4.250 para 5.250.

Os métodos aqui descritos tem a habilidade de produzirem oligômeros alfa olefina, frações de oligômeros alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou PAO com ampla faixa de 100 °C de viscosidade cinemática e/ou viscosidade cinemática de 40 °C. Por exemplo, materiais com viscosidade cinemática de 100 °C acima de 1000 cSt são acessíveis usando-se sistemas catalisadores e/ou métodos aqui descritos. Em um aspecto desta descrição, está previsto que os oligômeros alfa olefina, uma fração do oligômero alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter viscosidade cinemática de 100 °C de no mínimo 15 cSt; alternativamente, ao menos 20 cSt; alternativamente, ao menos 25 cSt; alternativamente, ao menos 35 cSt; alternativamente, ao menos 45 cSt; alternativamente, ao menos 55 cSt; alternativamente, ao menos 65 cSt; alternativamente, ao menos 75 cSt; alternativamente, ao menos 85 cSt; alternativamente, ao menos 95 cSt; alternativamente, ao menos 105 cSt; alternativamente, ao menos 115 cSt; alternativamente, ao menos 125 cSt; alternativamente, ao menos 135 cSt; alternativamente, ao menos 145 cSt; alternativamente, ao menos 155 cSt; alternativamente, ao menos 165 cSt; alternativamente, ao menos 175 cSt; alternativamente, ao menos 200 cSt; alternativamente, ao menos 225 cSt; alternativamente, ao menos 250 cSt; alternativamente, ao menos 270 cSt;

alternativamente, ao menos 300 cSt; alternativamente, ao menos 350 cSt; alternativamente, ao menos 400 cSt; alternativamente, ao menos 500 cSt; alternativamente, ao menos 600 cSt; alternativamente, ao menos 700 cSt; alternativamente, ao menos 800 cSt; alternativamente, ao menos 900 cSt; alternativamente, ao menos 1000 cSt; alternativamente, ao menos 1100 cSt; ou alternativamente, ao menos 1200 cSt. Em um aspecto desta descrição está previsto que os oligômeros alfa olefina, uma fração do oligômero alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter uma viscosidade cinemática de 40 °C e no mínimo 120 cSt; alternativamente, ao menos 130 cSt; alternativamente, ao menos 140 cSt; alternativamente, ao menos 150 cSt; alternativamente, ao menos 160 cSt; alternativamente, ao menos 170 cSt; alternativamente, ao menos 180 cSt; alternativamente, ao menos 190 cSt; alternativamente, ao menos 200 cSt; alternativamente, ao menos 225 cSt; alternativamente, ao menos 250 cSt; alternativamente, ao menos 270 cSt; alternativamente, ao menos 300 cSt; alternativamente, ao menos 350 cSt; alternativamente, ao menos 400 cSt; alternativamente, ao menos 500 cSt; alternativamente, ao menos 600 cSt; alternativamente, ao menos 700 cSt; alternativamente, ao menos 800 cSt; alternativamente, ao menos 900 cSt; alternativamente, ao menos 1000 cSt; alternativamente, ao menos 1100 cSt; alternativamente, ao menos 1200 cSt; alternativamente, ao menos 1300 cSt; alternativamente, ao menos 1400 cSt; alternativamente, ao menos 1500 cSt; alternativamente, ao menos 1600 cSt; alternativamente, ao menos 1700 cSt; alternativamente, ao menos 1800 cSt; alternativamente, ao menos 1900 cSt; ou alternativamente, ao menos 2000 cSt. Em algumas modalidades, oligômeros alfa olefina, uma fração de

oligômeros alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter uma viscosidade cinemática de 100 °C de 15 a 1.500, alternativamente, de 15 a 1,250; alternativamente, de 15 a 1,000; alternativamente, de 15 a 750; alternativamente, de 15 a 500; alternativamente, 15 cSt a 250 cSt; alternativamente, de 20 cSt a 225 cSt; alternativamente, de 25 cSt a 55 cSt; alternativamente, de 30 cSt a 50 cSt; alternativamente, de 32 cSt e 48 cSt; alternativamente, de 35 cSt a 45 cSt; alternativamente, de 40 cSt a 80 cSt; alternativamente, de 45 cSt a 75 cSt; alternativamente, de 50 cSt e 70 cSt; alternativamente, de 60 cSt a 100 cSt; alternativamente, de 65 cSt a 95 cSt; alternativamente, de 70 cSt e 90 cSt; alternativamente, de 80 cSt a 140 cSt; alternativamente, de 80 cSt a 120 cSt; alternativamente, de 85 cSt a 115 cSt; alternativamente, de 90 cSt e 110 cSt; alternativamente, de 100 cSt a 140 cSt; alternativamente, de 105 cSt a 135 cSt; alternativamente, de 110 cSt e 130 cSt; alternativamente, de 120 cSt a 180 cSt; alternativamente, de 130 cSt a 170 cSt; alternativamente, de 140 cSt e 160 cSt; alternativamente, de 150 cSt a 210 cSt; alternativamente, de 160 cSt a 200 cSt; alternativamente, de 150 cSt e 190 cSt; alternativamente, de 180 cSt a 240 cSt; alternativamente, de 190 cSt a 230 cSt; alternativamente, de 200 cSt e 220 cSt; alternativamente, de 200 cSt a 300 cSt; alternativamente, de 220 cSt a 280 cSt; alternativamente, de 235 a 265; alternativamente, de 250 cSt a 350 cSt; alternativamente, de 270 cSt a 330 cSt; alternativamente, 285 cSt a 315 cSt; alternativamente, de 300 cSt a 400 cSt; alternativamente, de 320 cSt a 380 cSt; alternativamente, de 335 cSt a 365 cSt; alternativamente, de 350 cSt a 450 cSt; alternativamente, de 370 cSt a 430 cSt; alternativamente, 385 cSt a 415 cSt; alternativamente, de 400 cSt a 500 cSt; alternativamente, de 420 cSt a 480 cSt;

alternativamente, de 435 cSt a 465 cSt; alternativamente, de 450 cSt a 550 cSt; alternativamente, de 470 cSt a 530 cSt; alternativamente, 485 cSt a 515 cSt; alternativamente, de 500 cSt a 700 cSt; alternativamente, de 540 cSt a 660 cSt; alternativamente, de 570 cSt a 630 cSt; alternativamente, de 600 cSt a 800 cSt; alternativamente, de 640 cSt a 760 cSt; alternativamente, 670 cSt a 740 cSt; alternativamente, de 700 cSt a 900 cSt; alternativamente, de 740 cSt a 860 cSt; alternativamente, de 770 cSt a 830 cSt; alternativamente, de 800 cSt a 1,000 cSt; alternativamente, de 840 cSt a 960 cSt; alternativamente, 870 cSt a 940 cSt; alternativamente, de 900 cSt a 1,100 cSt; alternativamente, de 940 cSt a 1,060 cSt; ou alternativamente, de 970 cSt a 1,030 cSt. Em algumas modalidades, oligômeros alfa olefina, uma fração do oligômero alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter uma viscosidade cinemática de 40 °C de 120 cSt a 2000 cSt. Alternativamente, e em qualquer modalidade aqui descrita, as polialfa olefinas preparadas segundo esta descrição pode ter uma viscosidade cinemática de 40 °C de 150 cSt a 1750 cSt; ou alternativamente, de 200 cSt a 1500 cSt.

Outro aspecto ainda desta descrição, estipula que os oligômeros alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter um índice de viscosidade de 150; alternativamente, superior a 155; alternativamente, superior a 160; alternativamente, superior a 165; alternativamente, superior a 170; alternativamente, superior a 175; alternativamente, superior a 180; alternativamente, superior a 185; alternativamente, superior a 190; ou alternativamente, superior a 200. Em um outro aspecto desta divulgação os oligômeros de alta olefina, uma fração do oligômero de alfa olefinas, oligômero produto pesado e/ou o PAO pode um índice de viscosidade de 150 a 260; alternativamente, de 155 a 245;

alternativamente, 160 a 230; ou alternativamente de 165 a 220.

Ainda de acordo com outro aspecto, esta descrição prevê que os oligômeros alfa olefina, uma fração do oligômero alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter um ponto de derramamento inferior a 0 °C; alternativamente, -10 °C; alternativamente -20 °C; alternativamente, inferior a -30 °C; alternativamente, inferior a -35 °C; alternativamente, inferior a -40 °C; alternativamente, inferior a -45 °C; alternativamente, inferior a -50 °C; ou alternativamente, inferior a -55 °C. Além disso, os oligômeros alfa olefina, uma fração dos oligômeros alfa olefina, o produto oligômero pesado e/ou o PAO de acordo com esta descrição podem ter um ponto de derramamento de 0 °C até -100 °C; alternativamente, de -10°C até -95°C; alternativamente, de -20°C até -90°C; alternativamente, de -30°C até -90°C; alternativamente, de -35°C até -90°C; alternativamente, de -40°C até -90°C; alternativamente, de -45°C até -90°C; alternativamente, de -50°C até -85°C; ou alternativamente, de -55°C até -80°C.

Em uma modalidade, esta descrição prevê que os oligômeros alfa olefina, uma fração do oligômero alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter um ponto de fulgor superior a 200 °C; alternativamente superior a 200 °C; alternativamente, superior a 225 °C; alternativamente, superior a 250 °C; ou alternativamente, superior a 275 °C. Em algumas modalidades, esta descrição estipula que os oligômeros alfa olefina, uma fração de oligômeros alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter um ponto de combustão superior a 200 °C; alternativamente, superior a 225 °C; alternativamente, superior a 250 °C; ou alternativamente, superior a 275 °C. Em outras modalidades os oligômeros alfa

olefina, uma fração do oligômero alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem ter uma volatilidade Noack inferior a 8% em peso; alternativamente, inferior a 8% em peso; alternativamente, inferior a 7% em peso; alternativamente, inferior a 6% em peso; alternativamente, inferior a 5% em peso; alternativamente, inferior a 4.5% em peso; alternativamente, inferior a 4% em peso; alternativamente, inferior a 3.5% em peso; alternativamente, inferior a 3% em peso; alternativamente, inferior a 2.5% em peso; alternativamente, inferior a 2% em peso; alternativamente, inferior a 1.5% em peso; ou alternativamente, inferior a 1% em peso.

Em m aspecto, os métodos de polimerização aqui descritos podem produzir oligômeros alfa olefina pela reação dos monômeros alfa olefina em uma forma predominantemente estéril regular cabeça à cauda. Em algumas modalidades, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina (por exemplo, o produto oligômero pesado) e/ou PAO compreendem, ou alternativamente, consistem essencialmente de oligômeros cabeça à cauda. Em qualquer aspecto ou modalidade descrita, os oligômeros alfa olefina, qualquer fração dos oligômeros alfa olefina, produto oligômero pesado e/ou o PAO podem compreender oligômeros cabeça à cauda, onde há menos do que 100 erros por 1000 monômeros alfa olefina; alternativamente, inferior a 80 erros por 1000 monômeros alfa olefina; alternativamente, inferior a 60 erros por 1000 monômeros alfa olefina; ou alternativamente, inferior a 40 erros por 1000 monômeros alfa olefina. Geralmente, o número de erros (acréscimos não cabeça à cauda) podem ser determinados por ^{1}H NMR ou ^{13}C NMR intensidades de pico.

A polialfa olefina aqui descrita pode ter propriedades vantajosas correlacionadas à estabilidade oxidativa. Um

teste de estabilidade oxidativa é o teste RPVOT medido de acordo com o processo ASTM D2272. Em um aspecto, a polialfa olefina pode ter um RPVOT medido segundo o processo ASTM D2272 na presença de 0,5% em peso de antioxidante Naugalube® APAN de no mínimo 2.000 minutos; alternativamente, 2.100 minutos; alternativamente, 2.150 minutos; alternativamente, 2.200 minutos; alternativamente, 2.250 minutos; alternativamente, 2.300 minutos; alternativamente, 2.400 minutos; alternativamente, 2.500 minutos; alternativamente, 2.750 minutos; ou alternativamente, 3.000 minutos.

Em outro aspecto ainda, e em quaisquer das modalidades aqui descritas, esta descrição estipula que a polialfa olefina pode ser descrita por tacticidade de acordo com o percentual de mr (heterotático) tríades, mm tríades (isotáticas), e/ou rr tríades (sindiotáticas) presentes no PAO. Em um aspecto, o PAO pode ter um percentual de mr tríades (heterotáticas) entre 20% e 70%, alternativamente entre 25% e 65%; alternativamente entre 30% e 60%; alternativamente entre 35% e 55%; ou alternativamente entre 40% e 50%. Em outro aspecto, o PAO pode ter um percentual de mm tríades (isotáticas) entre 10% e 55%; alternativamente, entre 15% e 50%; alternativamente, entre 20% e 45%; ou alternativamente, entre 25% e 45%. Em outro aspecto, o PAO pode ter um percentual de mm tríades (isotática)s entre 25% e 60%, conforme determinado por densidade de pico relativa e ^{1}H NMR ou ^{13}C NMR; alternativamente, entre 30% e 55%; alternativamente, entre 32% e 50%; alternativamente, entre 35% e 48%; ou alternativamente, entre 38% e 45%. Em outro aspecto, o PAO pode ter um percentual de rr tríades (sindiotáticas) entre 5% e 40%; alternativamente, entre 7.5 % e 35%; alternativamente, entre 10% e 30%; ou alternativamente, entre 12.5% e 25%. Em outro aspecto, o PAO

pode ter um percentual de rr tríades (sindiotática) entre 2% e 35%, conforme determinado pela intensidade de pico ^{1}H NMR ou ^{13}C NMR; alternativamente, entre 5% e 30%; alternativamente, entre 8% e 25%; alternativamente, entre 10% e 20%; ou alternativamente, entre 12% e 18%. Geralmente, o percentual de tríades atende à fórmula mm tríades + mr tríades + rr tríades = 100. Geralmente, o percentual de mm tríades, mr tríades e rr tríades pode ser determinado empregando intensidades de pico ^{1}H NMR ou ^{13}C NMR conforme descrito por Il Kim, Jia-Min Zhou e Hoeil Chung, "Higher α-Olefin Polymerization by Zr Complex", J. of *Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 1687-1697 (2000).

Uma medida útil de tacticidade oligomérica é o índice de Bernoulli (B) que é definido como $B = 4[mm][rr]/[mr]^2$, onde [mm], [rr], e [mr] representam o percentual de tríades isotáticas, tríades sindiotáticas e tríades heterotáticas respectivamente. Neste aspecto, e em quaisquer das modalidades aqui reveladas, esta descrição de PAO pode ter um índice de Bernoulli menor do que 3; alternativamente, menor do que 2.5; alternativamente menor do que 2; alternativamente, menor do que 1.75; alternativamente, menor do que 1.7; alternativamente, menor do que 1.65; alternativamente, menor do que 1.6; alternativamente, menor do que 1.55; alternativamente, menor do que 1.5; alternativamente, menor do que 1.45; alternativamente, menor do que 1.4; alternativamente, menor do que 1.35; alternativamente, menor do que 1.3; alternativamente, menor do que 1.25; alternativamente, menor do que 1.25; ou alternativamente, menor do que 1.15. Ainda de acordo com outro aspecto, esta descrição estipula que esta polialfa olefina pode ter um índice Bernoulli dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.25; alternativamente, 1.4 ± 0.2; alternativamente,

dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.15; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.10; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.3 ± 0.3; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.3 ± 0.25; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.3 ± 0.2; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.3 ± 0.15; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.1; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.35; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.3; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.25; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.2; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.15; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.40; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.3; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.2; ou alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.15. Além disso, quaisquer combinações e características individuais aqui descritas podem ser previstas no PAO preparado como aqui descrito. Além disso, a poli alfa olefina revelada em qualquer modalidade pode ter uma estabilidade de cisalhamento como uma redução em viscosidade inferior a 1%, determinado de acordo com um processo ASTM D6278-07. Alternativamente, as polialfa olefinas preparadas de acordo com esta descrição também podem ter uma estabilidade de cisalhamento como redução na viscosidade inferior a 0.75%; alternativamente inferior a 0.5; ou alternativamente a 0.25.

Em outra caracterização, a polialfa olefina descrita em qualquer modalidade no presente instrumento pode ter um índice de polidispersidade (PDI) de 1.4 a 3, conforme determinado de MN e Mw obtidos da cromatografia de permeação de gel. Alternadamente, as polialfa olefinas preparadas de

acordo com esta descrição também pode ter um índice de polidispersidade (PDI) de 1.5 a 2.8; alternativamente, um índice de polidispersidade de 1.6 a 2.6; alternativamente, um índice de polidispersidade de 1.7 a 2.5; alternativamente, um índice de polidispersidade de 1.8 a 2.3; alternativamente, 1.9 a 2.1.

Em outra modalidade, o PAO pode ter a característica de possuir uma ausência de uma cristalização discernível. Geralmente, uma cristalização discernível é determinada pela análise térmica empregando um calorímetro de escaneamento diferencial (DSC) conforme aqui descrito. Em outra modalidade ainda, o PAO pode ter a característica de indicar uma ausência de uma cristalização discernível acima de 40 °C determinado pela calorimetria de escaneamento diferencial empregando o ASTM D3418.

Conforme aqui descrito, o PAO pode ser detalhado como empregando qualquer combinação do monômero alfa olefina empregado para formar o PAO, o volume de unidades monômero alfa olefina encontradas no PAO, o volume de monômero alfa olefina hidrogenado encontrado no PAO, a quantidade de dímeros no PAO, a quantidade de trímeros hidrogenados encontrados no PAO, a quantidade de oligômeros mais altos hidrogenados encontrados no PAO, mW, Mn, uma viscosidade cinemática de 100 °C, uma viscosidade cinemática de 40 °C, índice de viscosidade, ponto de derramamento, resultado de teste RPVOT, erros na adição de cabeça-à-cauda, tacticidade, índice de Bernoulli, uma estabilidade de cisalhamento medido segundo a ASTM D6278-07, índice de polidispersidade e/ou a presença de ausência de uma cristalização discernível. Em uma modalidade não-limitadora, esta descrição fornece um PAO produzido de um monômero alfa olefina compreendendo uma alfa olefina normal de C_4 a C_{20}, o PAO compreendendo: a) menos de

1% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado, b) menos de 3% em peso de dímeros hidrogenados e c) mais de 80% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados, e tendo i) uma viscosidade cinemática de 100 °C no mínimo de 15 cSt, ii) um índice de viscosidade superior a 150 e iii) um ponto de derramamento inferior a 0 °C. Outras modalidades do PAO são descobertas prontamente baseado na presente descrição.

Em outro aspecto não restritivo, a presente descrição oferece um PAO produzido de um monômero alfa olefina, consistindo essencialmente de alfa olefina normal C_8, compreendendo o PAO a) menos de 4% em peso de monômero alfa olefina hidrogenado, b) menos de 1.5% em peso de dímeros hidrogenados e c) mais do que 88% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; e tendo i) uma viscosidade cinemática de 100 °C de 30 cSt até 50 cSt, ii) um índice de viscosidade de 150 a 260 e iii) um ponto de derramamento inferior a -30 °C. Em algumas modalidades, a polialfa olefina pode ser um RPVOT conforme medido segundo a ASMT D2272 na presença de 0.5% em peso de antioxidante Naugalube® APAN no mínimo de 2.100 minutos. Em outras modalidades, a polialfa olefina também pode ser caracterizada adicionalmente por ter índice Bernoulli inferior a 1.65, ou alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.25. Em outras modalidades ainda, este PAO pode ser caracterizado como tendo nenhuma cristalização discernível, conforme determinado pela calorimetria de escaneamento diferencial, empregando o processo ASTM D3418. Outras modalidades do PAO podem ser prontamente descobertas, baseado na presente descrição.

Em outra modalidade não-restritivo, esta descrição provê um PAO produzido de um monômero alfa olefina, consistindo essencialmente de uma alfa olefina normal C_8, compreendendo o PAO a) menos de 0.5% em peso de monômero alfa olefina

hidrogenado, b) menos de 1% em peso de dímeros hidrogenados e c) mais do que 88% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; e tendo i) uma viscosidade cinemática de 100 °C de 80 cSt até 140 cSt, ii) um índice de viscosidade de 150 a 260 e iii) um ponto de derramamento inferior a -30 °C. Em algumas modalidades, a polialfa olefina pode ter um RPVOT conforme medido segundo a ASMT D2272 na presença de 0.5% em peso de antioxidante Naugalube® APAN de no mínimo de 2.000 minutos. Em outras modalidades, a polialfa olefina também pode ser caracterizada adicionalmente por ter índice Bernoulli inferior a 3, ou alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.4. Em outras modalidades ainda, este PAO pode ser caracterizado como tendo nenhuma cristalização discernível, conforme determinado pela calorimetria de escaneamento diferencial, empregando o processo ASTM D3418. Outras modalidades do PAO podem ser prontamente descobertas, baseado na presente descrição.

Em uma modalidade, os oligômeros alfa olefina podem ser um oligômeros alfa olefina produzido por qualquer método de produção de oligômeros alfa olefina aqui descrito. Em algumas modalidades, o produto oligômero pesado pode ser um produto oligômero pesado produzido por qualquer método de produção de oligômero pesado aqui descrito. Ainda em outra modalidade, o PAO pode ter sido produzido por qualquer método de produção de PAO aqui descrito.

Composições Lubrificantes

A presente descrição também fornece novos lubrificantes sintéticos compreendendo um PAO conforme aqui descrito, e/ou preparado de acordo com o método descrito nesta revelação. Os PAO aqui descritos e/ou produzidos de acordo com os métodos desta descrição, podem também ter utilidade em

composições lubrificantes e como modificadores de viscosidade. Os PAOs aqui descritos e/ou produzidos de acordo com os métodos podem ser usados como única base de óleo ou em combinação com outro óleo básico (por exemplo, um óleo mineral e/ou outra polialfa olefina). As composições lubrificantes empregando os PAOs aqui descritos e/ou produzidos de acordo com os métodos desta descrição podem ser empregadas em combinação com vários aditivos. A composição lubrificante ou modificador de viscosidade pode consistir essencialmente do PAO descrito aqui e/ou produzido de acordo com os métodos desta descrição sem aditivos. Alternadamente ou a composição lubrificante ou o modificador de viscosidade pode consistir essencialmente do PAO descrito aqui e/ou produzido de acordo com os métodos desta descrição sem aditivos. Alternadamente, a composição lubrificante ou modificador de viscosidade pode consistir essencialmente do PAO descrito aqui e/ou produzido de acordo com os métodos desta descrição sem aditivos. Alternadamente, ou a composição lubrificante ou modificador de viscosidade pode compreender qualquer PAO aqui descrito e/ou produzido de acordo com os métodos de qualquer aditivo aqui descrito. Aditivos que podem ser empregados com qualquer PAO descrito inclui, sem limitação, desativadores de metal, detergentes, dispersantes, antioxidantes e semelhantes.

Embora não pretender uma vinculação pela teoria, em alguns aspectos o PAO preparado de acordo com esta descrição pode ser caracterizado como tendo um elevado índice de viscosidade combinado com um ponto de derramamento relativamente baixo entre outras propriedades. Estas características podem ter utilidade particular em composições lubrificantes e são desejáveis para modificadores de viscosidade. Neste aspecto, qualquer PAO aqui descrito e/ou

PAO preparado de acordo com os métodos desta descrição pode ser usado como óleo base em uma composição lubrificante ou como modificador de viscosidade. Segundo uma modalidade, o PAO aqui descrito e/ou PAO preparado de acordo com esta descrição, podem ser usados como único óleo base em mistura com outros óleos base. Segundo uma modalidade, o PAO aqui descrito e/ou PAOs preparados de acordo com esta descrição, podem ser usados em combinação com vários aditivos. Por exemplo, qualquer PAO aqui descrito e/ou PAOs preparados de acordo com esta descrição podem ser usados como óleo base em uma composição modificante ou modificador de viscosidade; alternativamente pode ser usado como óleo base em uma composição lubrificante, ou alternativamente pode ser usado como modificador de viscosidade. Segundo uma modalidade, a composição lubrificante ou modificador de viscosidade pode compreender qualquer PAO aqui descrito e/ou PAOs preparado de acordo com estas descrições e ao menos um aditivo. Em uma modalidade, ao menos um aditivo pode ser um desativador de metal, um detergente, um dispersante (por exemplo, um dispersante boratado ou não-boratado), um exemplo, qualquer PAO aqui descrito, um PAO preparado com esta descrição pode ser usado como óleo base em uma composição de lubrificante ou modificador de viscosidade, alternativamente usado como óleo base em uma composição lubrificante; ou alternativamente usado como modificador de viscosidade. Em uma modalidade, uma composição lubrificante ou composição de modificador de viscosidade pode compreender qualquer PAO aqui descrito e/ou PAOs preparados de acordo com esta descrição e ao menos um aditivo. Segundo uma modalidade, ao menos um aditivo pode ser desativador de metal, um detergente, um dispersante (por exemplo, dispersante boratado ou não boratado), um promotor de índice de viscosidade, um modificador de viscosidade, um

antioxidante, um inibidor de corrosão, um depressante de ponto de derramamento, um depressor de ponto de derramamento, um agente anti-intumescente, um demulsificador, um agente anti-espumante, um componente polissulfeto, um óleo com viscosidade lubrificante, um ácido contendo fósforo, um sal contendo fósforo, um éster contendo fósforo ou qualquer combinação.

Em algumas modalidades, desativadores de metal que podem ser utilizados incluem, porém, sem restrição, derivados de benzotriazóis ("compostos baseados em benzotriazóis"), 1,2,4-triazóis, benzimidazóis, 2-alquilditiobenzimidazóis,2-alquilditiobenzotiazóis,2-(*N,N*-dialquilditiocarbamoíla) benzotiazóis, 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazóis, 2,5-bis (*N,N*-dialquilditiocarbamoíla)-1,3,4-tiadiazóis, 2-alquilditio-5-mercapto tiadiazóis, e qualquer de suas combinações. Por exemplo, em um aspecto o desativador de metal é um derivado benzotriazol. Em uma modalidade, o desativador de metal é um 3,4-tiadiazol-2,5-bis(alquil-ditio). O desativador de metal pode ser usado isoladamente ou em combinação com outros desativadores de metal nas composições lubrificantes. Derivados hidrocarbila de benzotriazol podem conter substituições de hidrocarbila em forma de quaisquer das posições anelares substituíveis, por exemplo, nas posições 1-, 4-, 5-, 6-, ou 7-, ou combinações dessas posições para substituintes múltiplos. Os grupos hidrocarbila tipicamente são grupos hidrocarbila C_1 a C_{30}; alternativamente, grupos hidrocarbila C_1 a C_{15}; alternativamente, grupos hidrocarbila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, grupos hidrocarbila C_1 a C_7. Grupos hidrocarbila são descritos aqui e podem ser utilizados sem limitação a outra descrição de derivados de benzotriazol contendo grupos hidrocarbila. Em uma modalidade, o

desativador de metal é toliltriazol. Em um aspecto, desativadores de metal são úteis nas composições lubrificantes desta descrição e são fornecidos no pedido de patente norte-americano, publicação número 20040259743, que aqui é integrado por referência na sua parte aplicável.

Em uma modalidade, um desativador adequado de metal pode ser, porém, sem estar limitado a 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol. Os grupos alquila de 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol podem ser grupos alquila C_1 a C_{30}; alternativamente, grupos alquila C_2 a C_{25}; alternativamente, grupos alquila C_3 a C_{20}; ou alternativamente, grupos alquila C_4 a C_{15}. Grupos alquila são descritos aqui e podem ser usados sem limitação da descrição adicional de 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazóis. Em algumas modalidades, os 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazol podem ser, porém, sem limitação, 2,5-bis(terc-octilditio)-1,3,4-tiadiazol 2,5-bis(terc-nonilditio)-1,3- ,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-decilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-undecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-dodecilditio)--1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-tridecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-tetradecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-pentadecil-ditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-hexadecilditio)-1,3,4-tiadiazol-, 2,5-bis(terc-heptadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-octadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-nonadecilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(terc-eicosilditio)-1,3,4-tiadiazol, e suas misturas. Em outras modalidades, o desativador de metal pode ser de 2,5-bis(terc-nonilditio)-1,3,4-tiadiazol. O desativador de metal pode estar presente na composição na faixa de 0.0001 a 5 por cento em peso da composição de lubrificante; alternativamente, de 0.0003 a 1.5 por cento em peso da composição lubrificante, alternativamente, de 0.0005 a 0.5 por cento em peso da

composição lubrificante; ou alternativamente, de 0.001 a 0.2 por cento em peso da composição lubrificante. Também, a título de exemplo, outros desativadores adequados de metal incluem, porém, sem restrição, compostos de ácido gálico baseados em ésteres. Em um aspecto, por exemplo, o desativador de metal pode ser benzotriazol, toliltriazol, ou uma combinação deste. Em outro aspecto, um desativador adequado de metal é IRGAMET™ 39, fabricado pela Ciba Specialty Chemicals Corporation.

Detergentes que podem ser empregados nas composições lubrificantes em questão incluem, porém sem restrição, detergentes contendo metal (ou "metálicos"). Detergentes metálicos podem incluir um sal neutro ou superbaseado solúvel em óleo de álcali ou metal terroso alcalino com uma ou mais das seguintes substâncias acíticas (ou quaisquer de suas combinações): (1) um ácido sulfônico, (2) um ácido carboxílico, (3) um ácido salicílico, (4) um fenol alquila, (5) um fenol alquil sulfurizado, e (6) um ácido fosfórico orgânico caracterizado por ao menos um elo direto de carbono-a-fósforo. Ácidos fosfóricos orgânicos podem incluir os que são preparados pelo tratamento de polímeros de olefina (por exemplo, poli-isobutileno tendo um peso molecular ao redor de 1.000) com um agente fosforizante como tricloreto, heptassulfeto fosfórico, pentassulfeto fosfórico, tricloreto fosfórico e enxofre, fósforo branco e haleto sulfuroso ou cloreto fosforotióico. Em outro aspecto, detergentes que podem ser usados nas composições lubrificantes desta descrição incluem sulfonatos neutros e superbaseados, solúveis em óleo, fenatos, fenatos sulfurizados, tiofosfonatos, salicilatos, e naftenatos e outros carboxilatos de metal solúveis em óleo, particularmente os metais álcali ou metais terrosos alcalinos; alternativamente

um metal terroso alcalino, ou alternativamente um metal terroso alcalino. Em algumas modalidades, o metal pode ser lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, ou bário, alternativamente lítio, sódio, ou potássio, alternativamente magnésio, cálcio, ou bário; alternativamente, lítio; alternativamente, sódio; alternativamente, potássio; alternativamente, magnésio; alternativamente, cálcio; ou alternativamente, bário.

Em um aspecto, qualquer detergente utilizado em uma composição lubrificante ou composição modificadora de viscosidade incluindo qualquer PAO aqui descritos e/ou PAOs preparados de acordo com esta descrição pode ser um detergente de metal alcalino, um detergente de metais alcalino-terrosos, um detergente superbaseado, contendo um composto metálico de Mg, Be, Sr, Na, Ca e K ou qualquer de suas combinações; alternativamente, um detergente de metal terroso alcalino, alternativamente, um detergente de metal terroso alcalino, ou alternativamente, um detergente superbaseado contendo um composto metálico de Mg, Be, Sr, Na, Ca e K. Em algumas modalidades, o detergente pode compreender um detergente de cálcio superbaseado. Em algumas modalidades, qualquer detergente empregado em uma composição lubrificante ou composição modificadora de viscosidade incluindo qualquer PAO aqui descrito e/ou PAOs preparados de acordo com esta descrição, podem ser um fenato, um carboxilato, um sulfonato, um salicilato, um salixarato, um calixarato, um saligíneo ou qualquer de suas combinações.

Como empregado em conexão com detergentes metálicos, o termo "superbaseado" é usado para designar sais metálicos nos quais o metal está presente em quantidades estequiometricamente maiores do que o radical orgânico. Os métodos comumente empregados para o preparo de sais

superbaseados envolvem o aquecimento da solução de óleo mineral de um ácido com excedente estequiométrico de um agente neutralizante de metal como óxido metal, hidróxido, carbonato, bicarbonato ou sulfeto e filtrando o produto resultante. O emprego de um "promotor" na fase de neutralização para auxiliar a incorporação de grande excedente de metal também é conhecido. Exemplos de compostos úteis como promotores abrangem substâncias fenólicas (por exemplo, fenol, naftol, alquil fenol, tiofenol, alquilfenol sulfurizado, e produtos de condensação de folmaldeído com uma substância fenólica), alcoóis (por exemplo, metanol, 2-propanol, octanol, 2-etóxietanol, éter etílico de glicol dietileno, glicol etileno, álcool estearila, e álcool ciclohexila), e aminas (por exemplo, anilina, diaminas fenileno, fenotiazina, fenil-beta-naftilamina, e dodecilamina). Por exemplo, um método para o preparo dos sais básicos compreende a mistura de um ácido com excesso de metal terroso alcalino básico, ou seja, um agente neutralizante de metal terroso-alcalino e ao menos um promotor de álcool e fazendo a carbonação da mistura a uma temperatura elevada como 60 °C a 200 °C.

Exemplos de detergentes adequados contendo metal inclui, porém, sem limitação, sais neutros e superbaseados de tais substâncias como sulfonato de sódio neutro, um sulfonato de sódio de superbaseado, um carboxilato de sódio, um salicilato de sódio, um fenato de sódio, um fenato de sódio sulfurizado, um sulfonato de lítio, um carboxilato de lítio, um salicilato de lítio, um fenato de lítio, um fenato de lítio sulfurizado, um sulfonato de cálcio, um carboxilato de cálcio, um salicilato de cálcio, um fenato de cálcio, um fenato sulfurizado de cálcio, um sulfonato de magnésio, um carboxilato de magnésio, um salicitado de magnésio, um fenato

de magnésio, um fenato de magnésio sulfurizado, um sulfonato de potássio, um carboxilato de potássio, um salicilato de potássio, um fenato de potássio, um fenato sulfurizado de potássio, um sulfonato de zinco, um carboxilato de zinco, um salicilato de zinco, um fenato de zinco e um fenato de zinco sulfurizado. Outros exemplos abrangem o cálcio, lítio, sódio, potássio e um sal de magnésio de uma olefina fosfosulfurizada hidrolisada tendo de 10 a 2.000 átomos carbono ou de um álcool fosfosulfurizado hidrolisado e/ou um composto fenólico alifático-substituído tendo de 10 a 2.000 átomos de carbono. Até outros exemplos incluem cálcio, lítio, sódio, potássio e sal de magnésio de um ácido carboxílico alifático e um ácido carboxílico cicloalifático substituído alifático e muitos outros álcalis similares e sais alcalinos de metal terroso de ácidos orgânicos solúveis em óleo. Uma mistura de um sal neutro ou de um sal superbaseado de dois ou mais diferentes álcalis e/ou metais terrosos alcalinos podem ser usados. Da mesma maneira, também pode ser usado um sal neutro e/ou superbaseado de misturas de dois ou mais diferentes ácidos.

Como é bem conhecido, detergentes metálicos superbaseados são geralmente considerados como contendo um sal neutro e/ou superbaseado de misturas de dois ou mais diferentes ácidos.

Como é bem conhecido, detergentes metálicos superbaseados são geralmente considerados como contendo quantidades superbaseadas de bases inorgânicas, geralmente na forma de microdispersões ou suspensões coloidais. Assim, o termo "solúvel em óleo", como aplicado a detergentes metálicos, pretende incluir detergentes metálicos onde estiverem presentes bases inorgânicas que não são necessariamente de modo completo ou verdadeiramente óleos

solúveis no estrito senso da palavra, visto que tais detergentes, quando mistos com óleos básicos, comportam-se muito de modo semelhante como se fossem total e integralmente dissolvidos no óleo. Coletivamente, os diferentes detergentes metálicos aqui mencionados acima são às vezes chamados neutros, básicos ou metal alcalino superbaseado ou metal terroso contendo alcalino e sais ácidos orgânicos.

Detergentes metálicos neutros solúveis em óleo e superbaseados e detergentes alcalinos contendo metal terroso e os métodos para produção são descrito nas Patentes Norte-Americanas n°s 2,001,108, 2,081,075, 2,095,538, 2,144,078, 2,163,622, 2,270,183, 2,292,205, 2,335,017, 2,399,877, 2,416,281, 2,451,345, 2,451,346, 2,485,861, 2,501,731, 2,501,732, 2,585,520, 2,671,758, 2,616,904, 2,616,905, 2,616,906, 2,616,911, 2,616,924, 2,616,925, 2,617,049, 2,695,910, 3,178,368, 3,367,867, 3,496,105, 3,629,109, 3,865,737, 3,907,691, 4,100,085, 4,129,589, 4,137,184, 4,184,740, 4,212,752, 4,617,135, 4,647,387, e 4,880,550, entre outras patentes.

Os detergentes metálicos empregados neta descrição, caso desejados podem ser álcali superbaseados neutros boronatados e solúveis em óleo e/ou detergentes de álcali superbaseados e contendo metal alcalino-terroso. Métodos para o preparo de detergentes metálicos boronatados são descritos nas Patentes Norte-Americanas N°s 3,480,548, 3,679,584, 3,829,381, 3,909,691, 4,965,003, e 4,965,004, entre outras patentes. Detergentes adicionais geralmente úteis na formulação de lubrificantes também incluem detergentes"híbridos" formados com os sistemas sulfactantes, isto é, por exemplo, fenato/salicilatos, sulfonato/fenatos, sulfonato/salicilatos, sulfonatos/fenatos/salicilatos, conforme descritos nas

Patentes Norte-Americanas n°s 6,153,565, 6,281,179, 6,429,178, e 6,429,179, entre outras patentes.

O detergente pode estar presente na composição lubrificante em qualquer quantidade desejada ou eficaz. Em um aspecto, a composição lubrificante pode compreender de 0.01% a 0,8% em peso relativo ao peso total da composição lubrificante; alternativamente, de 0,05% em peso a 0,6% em peso relativo ao peso total da composição lubrificante; alternativamente, de 0,09% a 0,4% em peso relativo ao peso total da composição lubrificante. Em um aspecto, a composição aditiva pode compreender de 0.06% a 5% em peso relativo ao peso total da composição lubrificando; alternativamente, de 0.30% a 3.6% em peso relativo ao peso total da composição lubrificante, alternativamente, de 0.54% a 2.38% em peso relativo ao peso total da composição aditiva. Contudo, uma pessoa habilidosa nesta técnica compreenderia que qualquer quantidade pode ser usada nas composições lubrificantes em questão.

Em um aspecto, e a título de exemplo, dispersantes que são adequados para serem empregados nas composições lubrificantes em questão, incluem, porém, sem limitação, dispersantes sem cinzas básicos contendo nitrogênio. Dispersantes sem cinzas adequados incluem, porém, sem restrição, succinimidas hidrocarbilas, succinamidas hidrocarbilas, ésteres/amidos misturados de ácidos succínicos hidrocarbil-substituídos (por exemplo, os formados pela reação de um agente acilante succínico, hidrocarbil-substituído em forma gradual, ou com uma mistura de alcoóis e aminas e/ou com amino álcoois). Produtos de condensação Mannich (por exemplo, os formados de fenóis hidrocarbil-substituídos, formaldeído e poliaminas) e dispersantes amino formados pela reação de haletos alifáticos de alto peso

molecular ou haletos alicíclicos com aminas (por exemplo, poliaminas polialquileno). Combinações ou misturas de quaisquer destes dispersantes também podem ser empregadas.

Métodos para o preparo de tais dispersantes são conhecidos, sendo encontrados como segue. Por exemplo, sucnimidas, hidrocarbil-substituidas e succinamidas e métodos para seu preparo são descritos nas Patentes Americanas n°s 3,018,247, 3,018,250, 3,018,291, 3,172,892, 3,185,704, 3,219,666, 3,272,746, 3,361,673, e 4,234,435, entre outras patentes. Éster-amidas mistas de ácido succínico e hidrocarbil-substituído são descritos, por exemplo, na Patente Norte-Americana n°s 3,576,743, 4,234,435, e 4,873,009, entre outras patentes. Dispersantes Mannich que são produtos de compensação de fenóis hidrocarbil-substituídos, formaldeídos e poliaminas são descritos, por exemplo, nas Patentes Norte-Americanas n°s 3,368,972, 3,413,347, 3,539,633, 3,697,574, 3,725,277, 3,725,480, 3,726,882, 3,798,247, 3,803,039, 3,985,802, 4,231,759, e 4,142,980, entre outras patentes. Amino dispersantes e métodos para sua produção de haletos alifáticos ou alicíclicos de elevado peso molecular inclusive aminas são descritos, por exemplo, nas Patentes Norte-Americanas n°s 3,275,554, 3,438,757, 3,454,555, e 3,565,804, entre outras patentes.

Em um aspecto e de uma maneira geral, aminas contendo nitrogênio básico ou nitrogênio bárico e adicionalmente um ou mais grupos hidroxila, incluindo aminas dos tipos descritos na Patente Norte-Americana n°s 4,235,435 podem ser usados na formação de dispersantes adequados para serem aqui usados. As aminas podem ser poliaminas tais como poliaminas polialquileno, poliaminas hidroxi-substituídas e poliaminas polioxialquileno. Poliamas polialquileno incluem dietileno

triamina, trietileno tetramina, tetraetileno pentamina, pentaetileno hexamina, e dipropileno triamina. Poliaminas puras de polietileno podem ser usadas também como misturas de poliaminas polietileno lineares ramificadas e cíclicas com uma média na faixa de 2 a 7 átomos nitrogênio por molécula, tais como 3 a 5 átomos nitrogênio por molécula. Aminas hidróxi-substituídas incluem, porém, sem restrição, N-hidróxi N-hidroxialquil-alquileno poliaminas tais como N-(2-hidroxietil)etileno diamina, N-(2-hidroxietil)piperazina, e N-diaminas alquileno hidroxialquilatadas do tipo descrito na Patente Norte-Americana n° 4,873,009. Poliaminas polioxialquileno tipicamente incluem polioxietileno e polioxipropileno diaminas e triaminas tendo pesos moleculares médios na faixa de 200 a 2500.

Em um aspecto, ao menos um dispersante pode conter substituintes hidrocarbila tais como hidrocarbonetos olefínicos. Um exemplo não-restritivo de hidrocarbonetos olefínicos adequados inclui isobuteno. O isobutileno empregado pode ter uma corrente contendo isobutileno feito pelo craqueamento de uma corrente de hidrocarbonetos para produzir uma mistura de hidrocarbonetos consistindo essencialmente de hidrocarbonetos C_4. Por exemplo, os processos de termocraqueamento (craqueamento de corrente) produzem cortes C_4 que compreendem parafina C_4 e olefina C_4 com um componente principal sendo isobuteno. Butadieno e acetileno são substancialmente removidos da corrente pela hidrogenação adicional seletiva ou técnicas de destilação extrativa. A resultante corrente é chamada como "I" refinado sendo adequado para a síntese poliisobutileno (PIB) e possui a seguinte composição típica: 44-49% de isobuteno, 24-28% de 1-buteno, 19-21% de 2-buteno, 6-8% de n-butano, 2-3% de isobutano. Os componentes da corrente refinada I podem

variar dependendo das condições operacionais. A corrente do refinado I pode ser purificada para prover um produto isobuteno essencialmente puro, ou seja, um produto consistindo essencialmente de isobuteno.

Anti-oxidantes que podem ser empregados nas composições lubrificantes em questão incluem, porém, sem limitação, antioxidantes baseados em amina, antioxidante baseados em fenol, e antioxidantes baseados em enxofre. Antioxidantes baseados em amina incluem, porém, sem limitação, compostos baseados em monoalquildifenilamina (por exemplo, monooctildifenilamina e monononildifenilamina), compostos baseados em dialquildifenilamina (por exemplo, 4,4'-dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildifenilamina, 4,4'-dihexildifenilamina, 4,4'-diheptildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina, e 4,4'-dinonildifenilamina), compostos baseados em polialquildifenilamina (por exemplo, tetrabutildifenilamina, tetrahexildifenilamina, tetraoctildifenilamina, e tetranonildifenilamina), e compostos baseados em naftilamina (por exemplo, alfa-naftilamina, fenil-alfa-naftilamina, butilfenil-alfa-naftilamina, pentilfenil-alfa-naftilamina, hexilfenil-alfa-naftilamina, heptilfenil-alfa-naftilamina, octilfenil-alfa-naftilamina, e nonilfenil-alfa-naftilamina). Anti-oxidantes baseados em fenol incluem, porém, sem restrição, compostos baseados em monofenol (por exemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol), e compostos baseados em difenol (por exemplo, 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) e 2,2'-metilenobis(4-etil-6-terc-butilfenol)). Antioxidantes baseados em enxofre incluem, porém, sem restrição fenotiazina, pentaeritritol-tetraquis(3-lauriltiopropionato), sulfeto bis(3,5-terc-butil-4-hidroxibenzil), propionato tiodietilenobis(3-(3,5-di-terc-

butil-4-hidroxifenila)), e fenol 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazina-2-metilamino). Em um aspecto, cada um desses antioxidantes pode ser usado isoladamente ou em qualquer combinação de dois ou mais.

Em um aspecto, qualquer desemulsificante empregado em uma composição lubrificante ou composição modificadora de viscosidade incluindo qualquer PAO aqui descrita e/ou PAOs preparadas de acordo com esta descrição, podem ser um derivado de óxido propileno, um derivado de óxido etileno, um álcool polioxialquileno, uma alquil amina, um álcool amino alcoxilatado, uma diamina alcoxilatada, poliaminas alcoxilatadas, glicol polietileno, óxido polietileno, óxido polipropileno, um monooleato glicólico, um sulfonato de cálcio superbaseado, um 1-(2-hidroxietila)-2-alquenila imidazolinas onde o grupo alquenila contém de 8 a 25 átomos carbono, um produto de contato de alquilamina ácido graxo, uma solução de resina formaldeído alcoxilatado alquilfenólica, um poliglicol alcoxilatado, ou qualquer de suas combinações. Em uma modalidade, qualquer composto ou um alcoxilatado empregando como desemulsificante pode ser um alcoxilato óxido etileno, um óxido etileno substituído (por exemplo, óxido propileno), um óxido polieno, ou qualquer de suas combinações.

Em um aspecto, qualquer componente polissulfídico empregado em uma composição lubrificante ou composição modificadora de viscosidade incluindo qualquer PAO aqui descrita e/ou PAOs preparadas de acordo com esta descrição, podem ser sulfeto olefínico, uma espécie de enxofre oligomérico, um composto dialquil trissulfeto, um composto de alquil tetrasulfeto, um tiadiazol substituído, um benzotiazol 2-(N,N-dialquilditiocarbamoíla), um tiadiazol 2,5-bis(alquilditio)-1,3,4-tiadiazol, a 2,5-bis(terc-nonilditio)-

1,3,4, um tiadiazol 2,5-bis(N,N-dialquilditiocarbamoíla)-1,3,4-tiadiazol, um tiadiazol 2-alquilditio-5-mercapto, um éster metil sulfurizado de ácido oleico, um alquilfenol sulfurizado, um dipenteno sulfurizado, um diciclopentadieno sulfurizado, um terpeno sulfurizado, um aduto Diels-Alder sulfurizado, um hidrocarboneto fosfosulfurizado, ou qualquer de suas combinações.

Em um aspecto, qualquer inibidor de espuma empregado em uma composição lubrificante ou composição modificadora de viscosidade incluindo qualquer PAO aqui descrito e/ou PAOs preparados de acordo com esta descrição, podem ser um copolímero de acrilato etílico e 2-etilhexilacrilato, um polímero compreendendo monômero vinilacetado, um glicol polietileno, um óxido polietileno, um óxido polipropileno, um polímero (etileno óxido-propileno-óxido), silicones de poliacetato, a silicone de silicone dimetílico, uma polisiloxana, um poliacrilato, um polietilacrilato, um poli-2-etilhexilacrilato, um polivinilacetato, um copolímero 2-etilhexilacrilato/etilacrilato, uma polidimetil/siloxana, ou qualquer de suas combinações.

Em um aspecto, qualquer ácido contendo fósforo, sal contendo fósforo, ou fósforo contendo éster utilizado em uma composição lubrificante ou composição modificadora de viscosidade incluindo qualquer PAO aqui descrito e/ou PAOs preparados de acordo com esta descrição, podem ser zinco dialquilditiofosfato, zinco di-(amil)ditiofosfato, zinco di-(1,3-dimetilbutil) ditiofosfato, zinco di-(heptil)ditiofosfato, zinco di-(octil)ditiofosfato di-(2-etilhexil)ditiofosfato, zinco di-(nonil)ditiofosfato, zinco di-(decil)ditiofosfato, zinco di-(dodecil)ditiofosfato, zinco di(dodecilfenil)ditiofosfato, zinco di-(heptilfenil) ditiofosfato, ésteres do ácido dialquilditiofosfórico e seus

sais amina, sais amina de fosfito, sais amina de ésteres carboxílicos contendo fósforo, sais amina de ésteres contendo fósforo, sais amina de amidos contendo fósforo, ácido fosfórico parcialmente esterificado, zinco dialquilditiofosfato derivado de uma mistura de álcool amila e de álcool isobutila, zinco dialquilditiofosfato derivado de uma mistura de álcool 2-etilhexil e álcool isopropil, zinco dialquilditiofosfato derivado de uma mistura de 4-metil-2-pentanol e álcool isopropil, ou qualquer de duas combinações.

Sistema Catalisador e Componentes do Sistema Catalisador

Esta descrição compreende um sistema catalisador, um método para produzir o sistema catalisador, um método de oligomerização empregando o sistema catalisador e o método para produzir uma polialfa olefina empregando o sistema catalisador. O sistema catalisador revelado geralmente compreende um componente metálico metaloceno e um componente ativador. Por exemplo, o sistema catalisador pode compreender ao menos um metaloceno e ao menos um ativador; alternativamente, o sistema catalisador pode compreender ao menos um metaloceno, ao menos um primeiro ativador e ao menos um segundo ativador. Esta descrição também compreende um método de oligomerização compreendendo: a) contatando um monômero alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo um metaloceno, e b) formando um produto oligomérico em condições de oligomerização. Em ma modalidade a oligomerização pode compreender: a) contatar um monômero alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo um metaloceno, b) formar um produto oligomérico em condições de oligomerização e c) separar o efluente do reator que compreende o produto oligomérico para prover um produto oligomérico pesado. Em algumas modalidades, o sistema

catalisador pode compreender um metaloceno e um ativador; ou alternativamente um metaloceno e uma combinação de ativadores. Em outras modalidades, o sistema catalisador pode compreender um metaloceno, um primeiro ativador e um segundo ativador. Em outras modalidades, ou o sistema catalisador pode ser substancialmente desprovido de um ativador.

Geralmente, o monômero alfa olefina, o sistema catalisador, metaloceno, ativador (primeiro, segundo ou outro), o produto oligomérico, condições de oligomerização ou produto oligomérico pesado são elementos independentes do método de oligomerização e são aqui descritos de forma independente. O método de oligomerização em qualquer processo que incorpore o método de oligomerização pode ser descrito empregando qualquer combinação de monômero alfa olefina aqui descrito, sistema catalisador aqui descrito, metaloceno aqui descrito, ativador (primeiro, segundo ou outro) aqui descrito, produto oligomérico aqui descrito, condições de oligomerização aqui descritos e produto oligomérico pesado aqui descrito.

Quando um ativador estiver sendo usado no sistema catalisador, o ativador (primeiro, segundo ou outro) pode compreender um óxido sólido quimicamente tratado com ânion retirante de elétron; alternativamente, o ativador (primeiro, segundo ou outro) pode compreender um alumoxano. Em algumas modalidades, o sistema catalisador pode compreender um metaloceno, um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado com um ânion retirante de elétron. Em outras modalidades, o sistema catalisador pode compreender um metaloceno, um primeiro ativador compreendendo um alumoxano e um segundo ativador.

Qualquer número de passos de pré-conta ou pós-contato pode ser empregado em qualquer seleção de componentes de um sistema catalisador e/ou o monômero alfa olefina pode ser pré-contatado e/ou pós-contatado entes do passo da formação do produto oligomérico de alfa olefina em condições de oligomerização. Em qualquer aspecto ou modalidade do método de oligomerização aqui revelado pode ser usado qualquer combinação de monômero alfa olefina, metaloceno, ativador, óxido sólido ou ânion retirante de elétron ou qualquer outro ativador ou combinação de ativadores que podem ser contatados por qualquer período de tempo antes do passo de contatar a alfa olefina e o sistema catalisador. Cada um dos componentes que pode ser usado no sistema catalisador está descrito independente neste documento.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui descrita, o método (S) de oligomerização descrito aqui pode ser integrado em um processo de produção de polialfa olefina. Em uma modalidade não restritiva, o processo para produzir uma polialfa olefina compreende: a) contatar o monômero alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo um metaloceno, b) formar um produto oligomérico em condições de oligomerização, c) separando um efluente de reator compreendendo o produto oligomérico para prover um produto oligomérico pesado e d) hidrogenar o produto oligomérico pesado para prover uma polialfa olefina.

Metalocenos

Em um aspecto, a presente descrição fornece um sistema catalisador que compreende um metaloceno. Em uma modalidade, uma combinação de metalocenos pode ser empregada no sistema catalisador. Quanto forem empregados múltiplos metalocenos, os metalocenos podem aqui ser mencionados como um primeiro

metaloceno (ou composto metaloceno) e um segundo metaloceno (ou composto metaloceno). Em outro aspecto, dois diferentes metalocenos podem ser usados simultaneamente em um processo de oligomerização par produzir o produto alfa olefina.

Em toda esta descrição, os metalocenos são descritos geralmente como compreendendo um ligante do grupo I, um ligante do grupo II e um grupo 4, 5 ou 6 metal, alternativamente um ligando de grupo I, um ligante II e um metal grupo 4, alternativamente um ligante grupo I, um grupo ligando grupo e um metal grupo 5; ou alternativamente um ligante grupo I, um ligando grupo II e um metal grupo 6. Em um aspecto, o metal do metaloceno pode ser Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, ou W. Em outro aspecto, o metal do metaloceno pode ser titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio, orutungstênio; alternativamente, titânio, zircônio, háfnio, ou vanádio; alternativamente, titânio, zircônio, ou háfnio; alternativamente, titânio; alternativamente, zircônio; alternativamente, háfnio; ou alternativamente, vanádio.

Em um aspecto os ligantes do grupo I do metaloceno são ligantes $\eta^{x\geq5}$ -pi. Os ligantes $\eta^{x\geq5}$ -pi que podem ser empregados como ligantes grupo I da presente descrição incluem ligantes tipo cicloalcadienila, análogos de ligante tipo $\eta^{x\geq5}$ cicloalcadienila e ligantes tipo $\eta^{x\geq5}$ alcadienila como são empregados em "metalocenos abertos". Em uma modalidade, o metaloceno que pode ser empregado em qualquer aspecto ou modalidade da presente descrição contém ao menos um ligante tipo $\eta^{x\geq5}$ -cicloalcadienila ou tipo $\eta^{x\geq5}$ -cicloalcadienila. Algumas modalidades, o ligante do grupo I pode ser um ligante $\eta^{x\geq5}$ -ciclopentadienila, $\eta^{x\geq5}$ -indenila, $\eta^{x\geq5}$ -fluorenila, $\eta^{x\geq5}$ -alcadienila, $\eta^{x\geq5}$ -borato benzeno e

seus análogos substituídos. Outros aspectos e modalidades de ligantes do grupo I são aqui descritos e podem ser empregados sem limitação para descrever o metaloceno que pode ser empregado em qualquer aspecto ou modalidade aqui descrita. Com relação à liga do ligante insaturado ao metal em um metaloceno, tal ligante pode ser indicado como contendo um ligante vinculado de acordo com a nomenclatura usual $\eta^{x\geq5}$ (ETA-x) onde x é um inteiro correspondendo ao número de átomos que são coordenados no metal de transição ou dos quais se espera que sejam coordenados com o metal de transição, por exemplo, de acordo com a normal 18-elétron. Os ligantes do grupo I podem ser substituídos ou insubstituídos.

De acordo com o outro aspecto, os ligantes do grupo I podem compreender ao menos um anel heterocíclico que está fundido em um ligante tipo $\eta^{x\geq5}$ -cicloalcadienila ou tipo $\eta^{x\geq5}$ -alcadienila. Em algumas modalidades, por exemplo, ligante do grupo I pode ser um ligante $\eta^{x\geq5}$ -ciclopentadienila, um ligando $\eta^{x\geq5}$ -indenila, ligante similares de grupo I, incluindo seus análogos substituídos com os quais uma fração heterocíclica é fundida. Exemplos de frações heterocíclicas fundidas incluem, porém, sem restrição, pirróis, furanas, tiofeno, fosfóis, imidazóis, imidazolinas, pirazóis, pirazolinas, oxazóis, oxazolinas, isoxazóis, isoxazolinas, tiazóis, tiazolinas, isotiozolinas, e similares incluindo análogos parcialmente saturados desses anéis.

Em um aspecto, os ligantes do grupo II do metaloceno são os ligantes que não são ligantes ligados $\eta^{x\geq5}$ sendo ligantes ligados sigma em forma de protótipos e aqueles ligante ligados-pi que são ligados ao metal em um modo de ligação $\eta^{x\geq5}$. Portanto, os ligantes ligados em $\eta^{x\geq5}$ abrangem o haleto típico ligado à sigma, hidreto ligado à sigma, ligantes

hidrocarbila ligados à sigma (por exemplo, alquila e alquenila entre outros) e ligantes $\eta^{x\geq5}$ "ligados -pi tais como η^2-alqueno, η^3-alila, η^4-alcadienila, que são ligados ao metal em um modo de ligação $\eta x^{<5}$. Assim sendo, o ligante do grupo II dos metalocenos desta descrição inclui aqueles ligante ligados-sigma e alguns ligantes ligados-pi no metaloceno que não são os ligantes tipo η^5 cicloalcadienila e não são os outros ligantes $\eta^{x\geq5}$ ligados -pi tipicamente vinculados com a definição de um composto metaloceno. Exemplos e modalidades alternativos de ligantes do grupo II são aqui oferecidos.

Em um aspecto, o metaloceno pode compreender dois ligantes de grupo I. Neste aspecto, em qualquer modalidade, o metaloceno pode compreender dois ligantes de grupo I, onde os dois ligantes do grupo I são ligados por um grupo ligante ou, alternativamente, onde os dois ligantes do grupo I são separados (não conectados ou vinculados). Como o grupo de ligação é considerado como substituinte de um ligante no grupo I, um ligante do grupo I vinculado pode ser adicionalmente substituído por outros substituintes não ligantes ou poderá ser insubstituído à exceção do grupo ligante. Assim sendo, os ligantes do grupo I podem ser ligados e, além disso, substituídos, ligados, porém, não mais substituídos adicionalmente, não vinculados porém substituídos com ligantes que não estabelecem conexão ou não ligados e não substituídos adicionalmente; alternativamente, os ligantes do grupo I podem ser conectados e adicionalmente substituídos; alternativamente, os ligantes do grupo I podem ser ligados, porém, não substituídos adicionalmente; alternativamente, os ligantes do grupo I podem não ser vinculados, porém substituídos com ligantes não vinculantes,

ou alternativamente, os ligantes do grupo I podem não ser vinculados e não substituídos adicionalmente. Também, em qualquer modalidade, o metaloceno pode compreender um ligante do grupo I e ao menos um ligante do grupo II onde o ligante do grupo I e um ligante do grupo II são ligados por um grupo ligante; ou alternativamente, onde o ligante do grupo I e os ligantes do grupo II são separados e não vinculados por um grupo ligante.

Em um aspecto, e em qualquer modalidade, o metaloceno pode ter a fórmula $X^{21}X^{22}X^{23}X^{24}M^1$. Neste aspecto, X^{21}, X^{22}, X^{23}, X^{24} e M^1 são aqui descritos independentemente e podem ser utilizados em qualquer combinação descrita tendo o metaloceno a fórmula $X^{21}X^{22}X^{23}X^{24}M^1$. Em algumas modalidades, M^1 pode ser um grupo 4, 5 ou 6 de metal; alternativamente, metal do grupo 4; alternativamente, um metal do grupo 5; ou alternativamente, um metal do grupo 6. Em outras modalidades, M^1 pode ser Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, ou W; alternativamente, Ti, Zr, ou Hf; alternativamente, V, Nb, ou Ta; alternativamente, Cr, Mo, ou W; alternativamente, Ti, Zr, Hf, ou V; alternativamente, Ti, Zr, ou Hf; alternativamente, Ti; alternativamente, Zr; alternativamente, Hf; ou alternativamente, V. Em uma modalidade, X^{21} é um ligante do grupo I, X^{22} é um ligante do grupo I ou ligante do grupo II, X^3 e X^4 independentemente são ligantes do grupo II; alternativamente, X^{21} e X^{22} independentemente são ligantes do grupo I não conectados por um grupo vinculante e X^{23} e X^{24} independentemente são ligantes do grupo II; alternativamente, X^{21} e X^{22} independentemente são ligantes do grupo I conectados por um grupo vinculante e X^{23} e X^{24} independentemente são ligantes do grupo II; ou alternativamente, X^{21} é ligante do grupo I e X^{22}, X^{23}, e X^{24} independentemente são um grupo hidrocarbila substituído ou insubstituído tendo de 1 a 20

átomos carbono. Em uma modalidade, qualquer substituinte de X^{21}, X^{22}, X^{23}, e X^{24} podem ser independentemente um haleto, um grupo hidroxicarboxida, um grupo alifático C_1 a C_{20}, um grupo heterocíclico C_1 a C_{20}, um grupo aromático C_6 a C_{20}, um grupo heteroaromático C_1 a C_{20}, um grupo amido, um grupo N-hidrocarbilamido C_1 a C_{20}, um grupo N,N-dihidrocarbilamido C_1 a C_{20}, um grupo hidrocarbiltiolato C_1 a C_{20}, ou um grupo trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{30}.

Em uma modalidade não restritiva, o metaloceno pode ter a fórmula:

$X^{21}X^{22}X^{23}X^{24}M^1$; onde:

M^1 é selecionado de titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, molibdênio ou tungstênio;

X^{21} é ligante do grupo I;

X^{22} é ligante do grupo I ou ligante do grupo II; e

X^{23} e X^{24} são escolhidos independentemente de um ligante do grupo II. Em algumas modalidades X^{21} e X^{22} são ligados por um grupo vinculante. Em outras modalidades, X^{21} e X^{22} não são vinculados por um grupo vinculante.

Em algumas modalidades não restritivas o metaloceno pode ter a fórmula:

$X^{21}X^{22}X^{23}X^{24}M^1$, onde:

M^1 é selecionado independentemente de Ti, Zr, ou Hf;

X^{21} e X^{22} são ligantes do grupo I conectados por um grupo vinculante; e

X^{23} e X^{24} são independentemente selecionados de um ligante do grupo II;

Em outras modalidades não restritivas o metaloceno pode ter a fórmula:

$X^{21}X^{22}X^{23}X^{24}M^1$: onde:

M^1 é selecionado independentemente de Ti, Zr, ou Hf;

X^{21} e X^{22} são ligantes do grupo I não conectados por um grupo vinculante; e

X^{23} e X^{24} são independentemente selecionados de um ligante do grupo II.

Em outras modalidades não restritivas o metaloceno pode ter a fórmula:

$X^{25}X^{26}X^{27}X^{28}M^2$; onde:

M^2 é Ti, Zr, Hf, ou V;

X^{25} é um ligante do grupo I;

X^{26}, X^{27}, e X^{28} são selecionados independentemente de um grupo hidrocarbila substituído ou insubstituído, tendo de 1 a 20 átomos carbono; e onde qualquer substituinte de X^{25}, X^{26}, X^{27}, e X^{28} pode ser independentemente um haleto, um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{20}, um grupo alifático C_1 a C_{20}, um grupo heterocíclico C_1 a C_{20}, um grupo aromático C_6 a C_{20}, um grupo heteroaromático C_1 a C_{20}, um grupo amido, um grupo N-hidrocarbilamida C_1 a C_{20}, um grupo N,N-dihidrocarbilamida C_1 a C_{20}, um grupo hidrocarbiltiolato C_1 a C_{20}, e um grupo trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{30}.

Em um aspecto e em qualquer modalidade, o metaloceno pode incluir um grupo vinculante que liga um ligante do grupo I com outro ligante (ou outro ligante do grupo I ou um ligante do grupo II) no metaloceno. O grupo vinculante inclui uma ponte que compreende o menor número de átomos contíguos necessários para atravessarem a conexão entre o ligante do grupo I e outro ligante com o qual está conectado. Por exemplo, o grupo vinculante pode compreender de 1 a 3 átomos formadores de ponte contíguos; alternativamente 1 ou 2 átomos formadores de ponte contíguos; alternativamente 1 átomo formador de ponte; alternativamente 2 átomos formadores de ponte contíguos; alternativamente 3 átomos formadores de ponte. Em uma modalidade, cada átomo formador de ponte

contíguo pode ser C, O, S, N, P, Si, Ga, Sn, ou Pb; alternativamente, C, Si, Ge, ou Sn; alternativamente; C ou Si; alternativamente, C; ou alternativamente, Si. O grupo vinculante pode ser saturado ou o grupo vinculante pode ser insaturado; alternativamente, o grupo vinculante pode ser saturado, ou alternativamente, o grupo vinculante pode ser insaturado.

Grupos de ligação incluem, porém, sem restrição, um grupo hidrocarbila C_1-C_{20}, um grupo ligado de nitrogênio C_0-C_{20}, um grupo ligado de fósforo C_0-C_{20}, um grupo organila C_1-C_{20}, um grupo ligado de silicone C_0-C_{30}, um grupo ligado de germânio C_0-C_{20}, um grupo ligado de estanho C_0-C_{20}, ou um grupo ligado de chumbo C_0-C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1-C_{20}, ou um grupo ligado de silicone C_0-C_{30}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1-C_{20}; alternativamente, um grupo ligado de nitrogênio C_0-C_{20}; alternativamente, um grupo ligado de fósforo C_0-C_{20}; alternativamente, um grupo organila C_1-C_{20}; alternativamente, um grupo ligado de silicone C_0-C_{30}; alternativamente, um grupo ligado de germânio C_0-C_{20}; alternativamente, um grupo ligado de estanho C_0-C_{20}; ou alternativamente, um grupo ligado de chumbo C_0-C_{20}.

Grupos de ligação em qualquer aspecto ou modalidade compreendem grupos de ligação, abrangendo aquelas frações com a fórmula: $>CR^1R^2$, $>SiR^3R^4$, ou $-CR^5R^6CR^7R^8-$, onde R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, e R^8 são selecionados independente de um hidrogeno, haleto, grupo hidrocarbila C_1-C_{20}, um grupo ligado de oxigênio C_1-C_{20}, um grupo ligado de enxofre C_1-C_{20}, um grupo ligado de nitrogênio C_0-C_{20}, um grupo ligado de fósforo C_0-C_{20}, um grupo organila C_1-C_{20}, um grupo ligado arsênico C_0 a C_{20}, um grupo ligado de silicone C_0-C_{30}, um grupo ligado de germânio C_0-C_{20}, ou um grupo ligado de estanho C_0-C_{20}; um grupo ligado

de estanho C_0 a C_{20}, um grupo ligado de boro C_0 a C_{20}, ou um grupo ligado de alumínio C_0 a C_{20}. Neste aspecto, e em qualquer modalidade, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, e R^8 podem ser, independentemente, saturados ou insaturados; alternativamente, saturados; ou alternativamente, insaturado. Em algumas modalidades que compreendem grupos de ligação pode ter a fórmula $>CR^1R^2$, $>SiR^3R^4$, ou $-CR^5R^6CR^7R^8-$, no qual R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, e R^8 são selecionados independentes de um hidrogênio, um haleto, um grupo alifático saturado ou insaturado C_1-C_{20}, ou um grupo aromático C_6-C_{20}; alternativamente, um grupo alifático saturado C_1-C_{20}; alternativamente, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, e R^8 podem ser selecionados independentes de um hidrogênio, um haleto, um grupo alquila C_1-C_{20}, um grupo alquenila C_2-C_{20}, um grupo alquinila C_2-C_{20}, um grupo arila C_6-C_{20}, ou um grupo aromático C_6-C_{20}; alternativamente, um hidrogênio, um grupo alquila C_1-C_{20}, um grupo alquenila C_2-C_{20}, ou um grupo arila C_6-C_{20}; ou alternativamente, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, e R^8 são selecionados independentes de um hidrogênio, ou um grupo hidrocarbila saturado ou insaturado C_1-C_{20}. Grupos hidrocarbila, alifático, alquila, alquenila, alquinila, arila, e aromáticos são aqui descritos e podem ser usados para descrever R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, e/ou R^8 e podem ser usados nos grupos de ligação.

Em outro aspecto ainda, e em qualquer modalidade, em cada ocorrência do ligante do grupo I em um metaloceno pode ser um ligante η^5-cicloaldienila substituído ou insubstituído, um ligante η^5-alcadienila substituído ou insubstituído ou um η^6-borato benzeno substituído ou insubstituído, contendo ligante; alternativamente, um ligante ciclopentadienila substituído ou insubstituído, um ligando

indenila, substituído ou insubstituído, um ligante fluorenila, substituído ou insubstituído, um ligante tetrahidroindenila, substituído ou insubstituído, um ligante tetrahidrofluorenila, substituído ou insubstituído, ou um ligante octahidrofluorenila, substituído ou insubstituído; ou alternativamente, um ligante ciclopentadienila, substituído ou insubstituído, um ligante indenila, substituído ou insubstituído, ou um ligante fluorenila, substituído ou insubstituído. Além disso, em qualquer modalidade, em cada ocorrência do ligante grupo I em um metaloceno, uma ciclopentadienila, substituído ou insubstituído; alternativamente, indenila, substituído ou insubstituído; alternativamente, fluorenila, substituído ou insubstituído; tetrahidroindenila, substituído ou insubstituído; alternativamente, tetrahidrofluorenila, substituído ou insubstituído; ou alternativamente, ciclopentadienila, substituído ou insubstituído, uma fluorenila, substituído ou insubstituído; e uma ciclopentadienila, substituído ou insubstituído; uma fluorenila, substituído ou insubstituída; e uma indenila, substituída ou insubstituída, duas fluorenilas, substituídas ou insubstituídas; ou duas endenila, substituídas ou insubstituídas; alternativamente, em cada ocorrência do ligante do grupo I, o ligante do grupo I pode ser selecionado independentemente de uma ciclopentadienila, substituída ou insubstituída; uma indenila, substituída ou insubstituída; ou uma fluorenila, substituída ou insubstituída.

Conforme aqui descrito, um ligante do grupo vinculado pode adicionalmente substituído por outro substituinte não vinculante, ou pode ser adicionalmente insubstituído. Um ligante do grupo I não vinculado pode ser substituído ou insubstituído. Neste aspecto, cada substituinte

não vinculante, em um grupo Iigante em um grupo I ligante pode ser independente, porém, sem restrição, um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_2, um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{20}, um grupo heterocíclico C_3 a C_{20}, um grupo aromático C_6 a C_{20}, um grupo heteroaromático C_3 a C_{20}, um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_{20}, um grupo dihidrocarbilsilila C_2 a C_{40}, um grupo trihidrocarbilsilila C_3 a C_{60}, um grupo aminila, um grupo N-hidrocarbila aminila C_1 a C_{20} (as vezes chamado como grupo N-hidrocarbilamida C_1 a C_{20}), um grupo N,N-dihidrocarbila aminila C_2 a C_{40} (as vezes chamado como grupo N,N-dihidrocarbilamida C_2 a C_{40}), um grupo hidrocarbiltiolato C_1 a C_{20}, ou um grupo trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{60}; alternativamente, um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}, ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{20}; alternativamente, um haleto ou um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, um haleto ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20} ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{20}; alternativamente, um haleto; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; ou alternativamente, um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{20}. Em outro aspecto, e em qualquer modalidade aqui revelada, cada substituinte não vinculante em um ligando do grupo I pode ser independente, porém sem restrição, um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}, um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}, um grupo heterocíclico C_3 a C_{15}, um grupo aromático C_6 a C_{15}, um grupo heteroaromático C_3 a C_{15}, um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_{10}, um grupo dihidrocarbilsilila C_2 a C_{20}, um grupo trihidrocarbilsilila C_3 a C_{30}, um grupo aminila, um grupo N-hidrocarbila aminila C_1 a C_{10} (as vezes chamado de grupo N-hidrocarbilamida C_1 a C_{10}), um grupo N,N-dihidrocarbila aminila C_2 a C_{20} (as vezes chamado de grupo N,N-dihidrocarbilamida C_2 a C_{20}), um grupo hidrocarbiltiolato C_1 a C_{10}, ou um grupo trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{30};

alternativamente, um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}, ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}; alternativamente, um haleto ou um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente um haleto ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10} ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}; alternativamente, um haleto; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, um grupo hidrocarboxi C_1 a C_{10}.

Em outro aspecto ainda, e em qualquer modalidade aqui revelada, cada substituinte não vinculante em um ligante grupo I pode ser independente, porém, sem restrição, um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_5, um grupo hidrocarboxi C_1 a C_5, um grupo heterocíclico C_3 a C_{10}, um grupo aromático C_6 a C_{10}, um grupo heteroaromático C_3 a C_{10}, um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_5, um grupo dihidrocarbilsilila C_2 a C_{10}, um grupo trihidrocarbilsilila C_3 a C_{15}, um grupo aminila, um grupo N-hidrocarbila aminila C_1 a C_5 (às vezes chamado de grupo N-hidrocarbilamida C_1 a C_5), um grupo N,N-dihidrocarbila aminila C_2 a C_{10} (às vezes chamado de grupo N,N-dihidrocarbilamida C_2 a C_{10}), um grupo hidrocarbiltiolato C_1 a C_5, ou um grupo trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{15}; alternativamente, um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_5, ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_5; alternativamente, um haleto ou um grupo hidrocarbil C_1 a C_5; alternativamente, um haleto ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_5; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_5 ou um grupo hidrocarboxi C_1 a C_5; alternativamente, um haleto; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_5; ou alternativamente, um grupo hidrocarboxi C_1 a C_5.

Em uma modalidade, cada substituinte haleto que pode ser usado como substituinte não vinculante em um ligante do grupo I ou como haleto usado em um grupo ligante pode ser

independentemente um fluoreto, um cloreto, um brometo ou alternativamente um iodeto.

Em uma modalidade, cada substituinte hidrocarbila que pode ser usado como substituinte não vinculante em um ligante do grupo I, um grupo hidrocarbila usado em um grupo ligante ou como grupo hidrocarbila dentro de um substituinte não vinculante em um ligante grupo I é (por exemplo, grupo trihidrocarbilsilila, grupo *N,N*-dihidrocarbil aminila, ou grupo hidrocarbiltiolato, entre outros), podem ser independentes um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo cicloalquila, um grupo arila, ou um grupo aralquila; alternativamente, um grupo alquila ou um grupo alquenila; alternativamente, um grupo alquila; alternativamente, um grupo alquenila; alternativamente, um grupo cicloalquila; alternativamente, um grupo arila; ou alternativamente, um grupo aralquila. Geralmente, os grupos substituintes alquila, alquenila, cicloalquila, arila, e aralquila, podem ter o mesmo número de átomos carbono como os grupos substituintes hidrocarbila aqui abordado.

Em uma modalidade, cada substituinte alquila que pode ser usado como substituinte não vinculante em um ligante do grupo I, um grupo alquila empregado em um grupo ligante ou como um grupo alquila dentro de um substituinte não vinculante em um ligante do grupo I (por exemplo, grupo trihidrocarbilsilila, grupo N,N-dihidrocarbil aminila, ou grupo hidrocarbiltiolato, entre outros), pode ser independentemente um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propil, um grupo isopropila, um grupo n-butila, um grupo sec-butila, um grupo isobutila, um grupo terc-butila, um grupo n-pentila, um grupo 2-pentila, um grupo 3-pentila, um grupo 2-metil-1-butila, um grupo terc-pentila, um grupo 3-metil-1-butila, um grupo 3-metil-2-butila, um grupo neo-

pentila, um grupo n-hexila, um grupo heptila, ou um grupo n-octila; alternativamente, um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo isopropila, um isopropila, um grupo n-butila, um grupo sec-butila, um grupo isobutila, a terc-butila, um grupo n-pentila, um grupo 2-pentila, um grupo 3-pentila, um grupo 2-metil-1-butila, um grupo terc-pentila, um grupo 3-metil-1-butila, um grupo 3-metil-2-butila, ou um grupo neo-pentila; alternativamente, um grupo metila, um grupo etila, grupo isopropila, a terc-butila, ou grupo neo-pentila; alternativamente, um grupo metila; alternativamente, um grupo etila; alternativamente, um grupo isopropila; alternativamente, a terc-butila; alternativamente, um grupo neo-pentila; alternativamente, um grupo n-hexila; alternativamente, um grupo n-heptila; ou alternativamente, um grupo n-octila.

Em qualquer modalidade aqui descrita, o ligando do grupo I, o ligante do grupo II ou ambos os ligantes do grupo I e do grupo II podem substituídos com um grupo alquenila C_2 a C_{20}; alternativamente, um grupo alquenila C_3 a C_{15}; alternativamente, um grupo alquenila C_4 a C_{10}; ou alternativamente, um grupo alquenila C_4 a C_8. Alternativamente, em qualquer modalidade aqui descrita, um substituinte em um átomo formador de ponte no grupo vinculante pode ser um grupo alquenila C_2 a C_{20}; alternativamente, um grupo alquenila C_3 a C_{15}; alternativamente, um grupo alquenila C_4 a C_{10}; ou alternativamente, um grupo alquenila C_4 a C_8. Em qualquer uma dessas modalidades, e em um aspecto, os grupos alquenila podem abranger aqueles grupos "ω-alquenila", tendo sua dupla liga carbono-carbono na posição (ω) da fração de alquenila, isto é, entre os dois átomos carbono removidos de forma mais distante do ligante com o qual está ligado o grupo alquenila.

Exemplos de grupos ω-alquenila incluem, porém, sem restrição, grupos com a fórmula $-CH_2(CH_2)_nCH=CH_2$, onde n pode ser um inteiro de 0 a 12; n é inteiro de 1 a 9; alternativamente n é um inteiro de 1 a 7; alternativamente, n é um inteiro de 1 a 6; alternativamente, n é um inteiro de 1 a 5; alternativamente, n é um inteiro de 1 a 4; alternativamente, n é um inteiro de 1 a 3; alternativamente, n é um inteiro de 1 a 2. Em outro aspecto e em qualquer modalidade exemplos de grupos ω-alquenila incluem, porém, sem restrição um grupo com a fórmula $-CH_2(CH_2)_mCH=CH_2$, onde m é 0; alternativamente, m é 1, alternativamente, m é 2, alternativamente, m é 3, alternativamente, m é 4, alternativamente, m é 5, alternativamente, m é 6, alternativamente, m é 7, alternativamente, m é 8, alternativamente, m é 9, alternativamente, m é 10, alternativamente, m é 11, ou alternativamente, m é 12. Em uma modalidade, qualquer constituinte alquenila que pode ser em pregado como substituinte não vinculante em um ligante do gripo I, um grupo alquenila usado em um grupo ligante ou como grupo alquenila dentro de substituinte não vinculante de um ligante grupo I (por exemplo, grupo trihidrocarbilsilila, grupo *N,N*-dihidrocarbila aminila, ou grupo hidrocarbiltiolato, entre outros), pode ser um grupo etenila grupo, um grupo propenila grupo, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila; um grupo heptenila, ou um grupo octenila; alternativamente, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila; alternativamente, um grupo etenila; alternativamente, um grupo propenila; alternativamente, um grupo butenila; alternativamente, um grupo pentenila; alternativamente, um grupo hexenila; alternativamente, um grupo heptenila; ou alternativamente, um grupo octenila.

Em uma modalidade, qualquer substituinte cicloalquila que pode ser usado como substituinte não vinculante em um ligando do grupo I, um grupo cicloalquila empregado em um grupo vinculante, ou como grupo cicloalquila dentro de um substituinte não vinculante em ligante do grupo I (por exemplo, grupo trihidrocarbilsilila, grupo *N,N*-dihidrocarbil aminila, ou grupo hidrocarbiltiolato, entre outros), pode ser um grupo ciclopropila, um grupo ciclobutila, um grupo ciclopentila, um grupo ciclohexila, um grupo cicloheptila, ou um grupo ciclooctila; alternativamente, um grupo ciclopentila ou um grupo ciclohexila; alternativamente, um grupo ciclopropila; alternativamente, um grupo ciclobutila; alternativamente, um grupo ciclopentila; alternativamente, um grupo ciclohexila; alternativamente, um grupo cicloheptila; ou alternativamente, um grupo ciclooctila. Em uma modalidade, qualquer substituinte arila que pode ser empregado como substituinte não vinculante em um ligante do gripo I, um grupo arila empregado em um grupo vinculante ou como o grupo arila dentro de um substituinte não vinculante em um ligante do grupo I (por exemplo, grupo trihidrocarbilsilila, grupo *N,N*-dihidrocarbila aminila, ou grupo hidrocarbiltiolato, entre outros), pode ser um grupo fenila, um grupo tolila, um grupo xilila, ou um grupo 2,4,6-trimetilfenila; alternativamente, um grupo fenila; alternativamente, um grupo tolila, alternativamente, um grupo xilila; ou alternativamente, um grupo 2,4,6-trimetilfenila. Em uma modalidade, qualquer substituinte aralquila que pode ser usado como um substituinte não vinculante em um ligante do grupo I, um grupo I aralquila usando em um grupo ligante ou como grupo aralquila dentro de um substituinte não ligante em um ligante do grupo I (por exemplo, grupo trihidrocarbilsilila, grupo *N,N*-dihidrocarbila aminila, ou

grupo hidrocarbiltiolato, entre outros), pode ser um grupo benzila.

Em uma modalidade, qualquer substituinte (s) hidroxi hidrocarboxi que pode ser usado como substituinte não vinculante em um ligando do grupo I, pode ser um grupo alcoxi, um grupo aroxi, ou um grupo aralcoxi; alternativamente, um grupo alcoxi; alternativamente, um grupo aroxi; ou alternativamente, um grupo aralcoxi. Geralmente, os grupos substituintes alcoxi, aroxi, e aralcoxi pode ter o mesmo número de átomos carbono como o grupo substituinte hidrocarboxi aqui descrito. Em uma modalidade, qualquer substituinte alcoxi que pode ser utilizado como substituinte não vinculante em um ligante do grupo I pode ser um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo n-propoxi, um grupo isopropoxi, um grupo n-butoxi, um grupo sec-butoxi, um isobutoxi grupo, um grupo terc-butoxi, um grupo n-pentoxi, um grupo 2-pentoxi, a grupo 3-pentoxi, um grupo 2-metil-1-butoxi, um grupo terc-pentoxi, um grupo 3-metil-1-butoxi, um grupo 3-metil-2-butoxi, ou um grupo neo-pentoxi; alternativamente, um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo isopropoxi, grupo terc-butoxi, ou grupo neo-pentoxi; alternativamente, grupo metoxi; alternativamente, um grupo etoxi; alternativamente, um grupo isopropoxi; alternativamente, um grupo terc-butoxi; ou alternativamente, grupo neo-pentoxi. Em uma modalidade, qualquer substituinte arila que pode ser utilizado como substituinte não vinculante em um ligante do grupo I pode ser um grupo fenoxi, um grupo toloxi, um grupo xiloxi, ou um grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; alternativamente, a grupo fenoxi; alternativamente, um grupo toloxi, alternativamente, um grupo xiloxi; ou alternativamente, um grupo 2,4,6-trimetilfenoxi. Em uma modalidade, qualquer substituinte aroxi que pode ser

utilizado como substituinte não vinculante em um ligante do grupo I pode ser benzoxi.

Em toda esta descrição, metalocenos estão sendo descritos como compreendendo ao menos um ligante do grupo II. Neste aspecto e em qualquer modalidade, os ligantes do grupo II incluem aqueles ligados à sigma e alguns ligantes ligados a pi no metaloceno que não são os do tipo η^5-cicloalcadienila e não são os outros ligantes $\eta^{x\geq 5}$ ligados a pi tipicamente associados com a definição de um composto metaloceno. Em qualquer modalidade aqui revelada, exemplos e modalidades alternativas de ligantes do grupo II incluem, porém, sem restrição, um hidreto, um haleto, um grupo orgânico C_1-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo hidrocarboneto C_1-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo alifático C_1-C_{30}, um grupo aromático C_6-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo heterocíclico C_2-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo ciclohetero C_2-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo heterareno C_4-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo arilhetero C_4-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo organohetero C_1-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo heteroaralcano C_5-C_{30}, um grupo heteroaralcano C_5-C_{20}, um grupo heteroaralcano C_5-C_{10}, um grupo oxigênio C_1-C_{30}, um grupo enxofre C_1-C_{30}, um grupo nitrogênio C_0-C_{30}, um grupo fósforo C_0-C_{30}, um grupo arsênico C_0-C_{30}, um grupo silicone C_0-C_{30}, um grupo germânio C_0-C_{30}, um grupo estanho C_0-C_{30}, um grupo chumbo C_0-C_{30}, um grupo boro C_0-C_{30}, ou um grupo alumínio C_0-C_{30}; alternativamente, um hidreto, a haleto, um grupo orgânico C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo hidrocarboneto C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo alifático C_1-C_{20}, um grupo aromático C_6-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo heterocíclico C_2-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo ciclohetero C_2-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo heteroareno C_4-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo arilhetero C_4-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo organohetero C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo heteroaralcano C_5-C_{20}, um grupo oxigênio C_1-C_{20}, um grupo enxofre C_1-C_{20}, um grupo nitrogênio C_0-C_{20}, um grupo

fósforo C_0-C_{20}, um grupo arsênico C_0-C_{20}, um grupo silicone C_0-C_{20}, um grupo germânio C_0-C_{20}, um grupo estanho C_0-C_{20}, um grupo chumbo C_0-C_{20}, um grupo boro C_0-C_{20}, ou um grupo alumínio C_0-C_{20}; alternativamente, um hidreto, um haleto, um grupo orgânico C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo hidrocarboneto C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo alifático C_1-C_{10}, um grupo aromático C_6-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo heterocíclico C_2-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo ciclohetero C_2-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo heteroareno C_4-C_{10}, um grupo arilhetero C_4-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo organohetero C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo heteroaralcano C_5-C_{10}, um grupo oxigênio C_1-C_{10}, um grupo enxofre C_1-C_{10}, um grupo nitrogênio C_0-C_{10}, um grupo fósforo C_0-C_{10}, um grupo arsênico C_0-C_{10}, um grupo silicone C_0-C_{10}, um grupo germânio C_0-C_{10}, um grupo estanho C_0-C_{10}, um grupo estanho C_0-C_5, um grupo chumbo C_0-C_{10}, um grupo boro C_0-C_{10}, ou um grupo alumínio C_0-C_{10}; alternativamente, a hidreto, a haleto, a fluorido, um grupo orgânico C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo hidrocarboneto C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo alifático C_1-C_5, um grupo aromático C_6-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo areno C_6-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo heterocíclico C_2-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo ciclohetero C_2-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo heteroareno C_4-C_5, um grupo arilhetero C_4-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo organohetero C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo heteroaralcano C_5-C_{10}, um grupo oxigênio C_1-C_5, um grupo enxofre C_1-C_5, um grupo nitrogênio C_0-C_5, um grupo fósforo C_0-C_5, um grupo arsênico C_0-C_5, um grupo silicone C_0-C_5, um grupo germânio C_0-C_5, um grupo estanho C_0-C_5, um grupo chumbo C_0-C_5, um grupo boro C_0-C_5, ou um grupo alumínio C_0-C_5.

Alternativamente e em qualquer modalidade desta descrição, cada ocorrência do grupo II pode independentemente ser um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_{30}, um grupo ligado a enxofre C_1-C_{30}, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{30}, um grupo ligado a

fósforo C_0-C_{30}, um grupo ligado a arsênico C_0 a C_{20}, um grupo organila C_1-C_{30} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a silicone C_0-C_{30}, um grupo ligado a germânio C_0-C_{30}, um grupo ligado a estanho C_0-C_{30}, um grupo ligado a chumbo C_0 a C_{30}, um grupo ligado a boro C_0 a C_{30}, um grupo ligado a alumínio C_0 a C_{30}, ou um grupo ligado a alumínio C_0 a C_{10}; alternativamente, um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_{20}, um grupo ligado a enxofre C_1-C_{20}, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{20}, um grupo ligado a fósforo C_0-C_{20}, um grupo ligado a arsênico C_0 a C_{20}, um grupo organila C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a silicone C_0-C_{20}, um grupo ligado a germânio C_0-C_{20}, um grupo ligado a estanho C_0-C_{20}, um grupo ligado a chumbo C_0 a C_{20}, ou um grupo ligado a alumínio C_0 a C_{20}; alternativamente, um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_{10}, um grupo ligado a enxofre C_1-C_{10}, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{10}, um grupo ligado a fósforo C_0-C_{10}, um grupo ligado a arsênico C_0 a C_{10}, um grupo organila C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a silicone C_0-C_{10}, um grupo ligado a germânio C_0-C_{10}, um grupo ligado a estanho C_0-C_{10}, um grupo ligado a chumbo C_0 a C_{10}, um grupo ligado a boro C_0 a C_1, ou um grupo ligado a alumínio C_0 a C_{10}; ou alternativamente, a haleto, a hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_{10}, um grupo ligado a enxofre C_1-C_{10}, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{10}, um grupo ligado a fósforo C_0-C_{10}, um grupo ligado a arsênico C_0 a C_6, um grupo organila C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a silicone C_0-C_{10}, um grupo ligado a germânio C_0-C_{10}, um grupo ligado a estanho C_0-C_{10}, um grupo ligado a chumbo C_0 a C_{10}, um grupo ligado a boro C_0 a C_{10}, ou um grupo ligado a alumínio C_0 a C_{10}.

Em um outro aspecto, e em qualquer modalidade aqui descrita, qualquer ligando do grupo II em cada ocorrência pode incluir porém sem restrição um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_{20}, um grupo ligado a enxofre C_1-C_{20}, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{30}, um grupo ligado a fósforo C_0-C_{30}, um grupo organila C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a silicone C_0-C_{30}, um grupo ligado a germânio C_1-C_{30}, ou um grupo ligado a estanho C_1-C_{30}; alternativamente, um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_{10}, um grupo ligado a enxofre C_1-C_{10}, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{20}, um grupo ligado a fósforo C_0-C_{20}, um grupo organila C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a silicone C_0-C_{30}, um grupo ligado a germânio C_1-C_{20}, ou um grupo ligado a estanho C_1-C_{20}; ou alternativamente, um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_5, um grupo ligado a enxofre C_1-C_5, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{10}, um grupo ligado a fósforo C_0-C_{10}, um grupo organila C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a silicone C_0-C_{10}, um grupo ligado a germânio C_1-C_{10}, ou um grupo ligado a estanho C_1-C_{10}.

Ainda outro aspecto prevê que, em qualquer modalidade descrita, qualquer ligante do grupo II, em cada ocorrência pode ser independentemente um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_{20}, um grupo ligado a enxofre C_1-C_{20}, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{30}, um grupo organila C_1-C_{20} $\eta^{x<5}$, ou um grupo ligado a silicone C_0-C_{30}; alternativamente, um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_{10}, um grupo ligado a enxofre C_1-C_{10}, um grupo ligado a nitrogênio C_0-C_{20}, um grupo ligado a fósforo C_0-C_{20}, um grupo

organila C_1-C_{10} $\eta^{x<5}$, ou um grupo ligado a silicone C_0-C_{20}; ou alternativamente, um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarbila C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, um grupo ligado a oxigênio C_1-C_5, um grupo ligado a enxofre C_1-C_5, um grupo ligado a fósforo C_0-C_{10}, um grupo organila C_1-C_5 $\eta^{x<5}$, ou um grupo ligado a silicone C_0-C_{10}.

Alternativamente, e em qualquer modalidade, em qualquer ocorrência, o ligante do grupo II pode ser independentemente um haleto, um hidreto, um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{20} (também denominado grupo hidrocarboxi), um grupo heterocíclico C_1 a C_{20}, um grupo aromático C_6 a C_{20} η^1, um grupo heteroaromático C_1 a C_{20} η^1, um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_{20}, um grupo dihidrocarbilsililа C_1 a C_{20}, um grupo trihidrocarbilsililа C_1 a C_{20}, um grupo aminila, um grupo N-hidrocarbilaminila C_1 a C_{20}, um grupo N,N-dihidrocarbilaminila C_1 a C_{20}, um grupo hidrocarbiltiolato C_1 a C_{20}, ou um grupo trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{30}. Em uma outra alternativa, em qualquer ocorrência, o ligante do grupo II pode ser independentemente um haleto, um hidreto, um alcóxido C_1 a C_{20}, um arilóxido C_6 a C_{20}, um grupo aromático C_6 a C_{20} η^1, um grupo amido, um grupo N-alquilamido C_1 a C_{20}, um grupo N-arilamido C_6 a C_{20}, um grupo N,N-dialquilamido C_1 a C_{20}, um grupo N-alquil-N-arilamido C_7 a C_{20}, um grupo alquiltiolato C_1 a C_{20}, um ariltiolato C_6 a C_{20}, um trialquilsiloxi C_3 a C_{20}, ou um triarilsiloxi C_{18} a C_{30}.

Em um aspecto adicional, e em qualquer modalidade, em qualquer ocorrência, o ligante do grupo II pode ser independentemente um haleto, um hidrocarboxida C_1 a C_{20} (também denominado grupo hidrocarboxi grupo), um hidrocarbila C_1 a C_{30}, ou um trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{20}; alternativamente, um haleto, um hidrocarboxida C_1 a C_{10},

hidrocarbila C_1 a C_{10}, ou um trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{20}; ou alternativamente, um haleto, um hidrocarboxida C_1 a C_5, um hidrocarbila C_1 a C_5, ou um trihidrocarbilsiloxi C_3 a C_{15}. Em outro aspecto, e em qualquer modalidade, em qualquer ocorrência, o ligando do grupo II pode independentemente ser um haleto, um hidrocarboxida C_1 a C_{20}, ou um hidrocarbila C_1 a C_{30}; alternativamente, um haleto, um hidrocarboxida C_1 a C_{10}, ou um hidrocarbila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, um haleto, um hidrocarboxida C_1 a C_5, ou um hidrocarbila C_1 a C_5. Em outro aspecto, e em qualquer modalidade, em qualquer ocorrência, o ligante do grupo II pode independentemente ser um haleto ou um hidrocarbila C_1 a C_2; alternativamente, um haleto ou um hidrocarboxida C_1 a C_{10}; ou alternativamente, um haleto ou um hidrocarbila C_1 a C_5. Em outro aspecto, em da ocorrente, o ligante do grupo II pode ser um haleto.

Os haletos foram aqui descritos como substituintes potenciais não vinculantes em um ligante do grupo I ou como haleto usado em um grupo de vinculação e esses haletos podem ser empregados sem limitação e em qualquer aspecto ou modalidade, como ligando do grupo II. Grupos hidrocarbila foram aqui descritos como substituintes potenciais não vinculantes em um ligante do grupo I, como grupo hidrocarbila empregado em um grupo vinculante, ou como grupo hidrocarbila em um substituinte não vinculante em um ligante do grupo I e esses grupos hidrocarbila podem ser usados, sem limitação em qualquer aspecto ou modalidade como ligante do grupo II. Grupos hidrocarbila foram descritos aqui como substituintes potenciais não vinculantes em um ligando do grupo I e esses grupos hidrocarboxi podem ser empregados sem limitação e em qualquer aspecto ou modalidade, como ligante de grupo 2.

Grupos aminila substituídos que podem ser empregados em qualquer modalidade exigindo um grupo amida substituído,

podem ser um grupo *N*-hidrocarbila aminila ou um grupo *N,N*-dihidrocarbila aminila. Grupos hidrocarbila foram aqui descritos e esses grupos hidrocarbila podem ser empregados sem limitação conforme adicionalmente descritos como grupos hidrocarbil aminila ou como N,N-dihidrocarbila aminila que podem ser empregados em vários aspectos e modalidades aqui descritas. Em uma modalidade não restritiva, grupos N-hidrocarbila aminila que podem ser empregados em qualquer modalidade exigindo um grupo N-hidrocarbila aminila e incluem, porém, sem restrição, o grupo N-metilaminila (-$NHCH_3$), um grupo N-etilaminila (-$NHCH_2CH_3$), um grupo N-n-propilaminila (-$NHCH_2CH_2CH_3$), um grupo N-iso-propilaminila (-$NHCH(CH_3)_2$), um grupo N-n-butilaminila (-$NHCH_2CH_2CH_2CH_3$), um grupo N-t-butilaminila (-$NHC(CH_3)_3$), um grupo N-n-pentilaminila (-$NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), um grupo N-neo-pentilaminila (-$NHCH_2C(CH_3)_3$), um grupo N-fenilaminila (-NHC_6H_5), um grupo N-tolilaminila (-$NHC_6H_4CH_3$), ou um grupo N-xililaminila (-$NHC_6H_3(CH_3)_2$); alternativamente, um grupo N-etilaminila; alternativamente, um grupo N-propilaminila; alternativamente, um grupo N-fenilaminila. Um grupo N,N-dihidrocarbila aminila que pode ser empregado em qualquer modalidade atuante para um grupo N,N-dihidrocarbilaminila incluem, porém, sem reatrição, um grupo *N,N*-dimetilaminila (-$N(CH_3)_2$), um grupo N,N-dietilaminila (-$N(CH_2CH_3)_2$), um grupo N,N-di-n-propilaminila (-$N(CH_2CH_2CH_3)_2$), um grupo N,N-di-isso-propilaminila (-$N(CH(CH_3)_2)_2$), um grupo N,N-di-n-butilaminila (-$N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), um grupo N,Ndi-t-butilaminila (-$N(C(CH_3)_3)_2$), um grupo N,N-di-n-pentilaminila (-$N(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$), um grupo N,N-di-neo-pentilaminila (-$N(CH_2C(CH_3)_3)_2$), um grupo N,N-di-fenilaminila (-$N(C_6H_5)_2$), um grupo N,N-di-tolilaminila (-$N(C_6H_4CH_3)_2$), ou um grupo N,N-di-xililaminila (-$N(C_6H_3(CH_3)_2)_2$); alternativamente, um grupo N,N-

di-etilaminila; alternativamente, um grupo N,N-di-n-propilaminila; ou alternativamente, um grupo N,N-di-fenilaminila. Haletos que podem ser utilizados em qualquer modalidade atuantes para um substituinte haleto ou grupo incluem: fluoreto, cloreto, brometo, ou iodeto; alternativamente, fluoreto; alternativamente, cloreto; ou alternativamente, brometo. Em algumas modalidades, os substituintes ou grupos que podem ser empregados em uma modalidade que requer um substituinte ou grupo podem incluir um grupo hidrocarbila halogenado. Em uma modalidade, o grupo hidrocarbila halogenado pode ser um grupo aromático halogenado ou um grupo alquila halogenado; alternativamente um grupo aromático halogenado; ou alternativamente um alquila halogenado. Um grupo aromático halogenado popular é o pentafluorofenila. Um grupo alquihalogenado popular é trifluorometila.

Exemplos de grupos aromáticos, em cada caso, incluem, porém, sem restrição, fenila, naftila, antracenila e similares, incluindo seus derivados substituídos. Em algumas modalidades, o grupo aromático pode ser um grupo fenila substituído. O grupo fenila substituído pode ser substituído na 2ª posição, na 3ª posição, na 4ª posição, nas 2ª e 4ª posições, nas 2ª e 6ª posições, nas 2ª e 5ª posições, nas 3ª e 5ª posições, ou nas 2ª, 4ª, e 6ª posições; alternativamente, na 2ª posição, na 4ª posição, nas e 2ª e 4ª posições, nas 2ª e 6ª posições, ou nas 2ª, 4ª, e 6ª posições; alternativamente, na 2ª posição; alternativamente, na 3ª posição; alternativamente, na 4ª posição; alternativamente, nas 2ª e 4ª posições; alternativamente, nas 2ª e 6ª posições; alternativamente, nas 3ª e 5ª posições; ou alternativamente, nas 2ª, 4ª, e 6ª posições. Substituintes que podem estar presentes incluem um haleto, um grupo alquila, um grupo

alcóxi, um grupo aminila, um grupo N-hidrocarbilaminila, e/ou um grupo N,N-dihidrocarbilaminila; alternativamente, um haleto, um grupo alquila, ou um grupo alcoxi; alternativamente, um haleto ou um grupo alquila; alternativamente, um haleto ou um grupo alcoxi; alternativamente, um haleto; alternativamente, um grupo alquila; ou alternativamente, um grupo alcoxi. Haletos, grupos alquila, e grupos alcoxi foram aqui descritos independentemente podem ser usados sem restrição como substituinte independente individual. Algumas modalidades não limitadoras, grupos aromáticos substituídos incluem, também sem restrição, tolila (2-, 3-, 4-, ou suas misturas), xixila (2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-, 2,6-, ou suas misturas), mesitila, pentafluorofenila, C_6H_4OMe (2-, 3-, 4-, ou suas misturas), $C_6H_4NH_2$ (2-, 3-, 4-, ou suas misturas), $C_6H_4NMe_2$ (2-, 3-, 4-, ou suas misturas), $C_6H_4CF_3$ (2-, 3-, 4-, ou suas misturas), C_6H_4F, C_6H_4Cl (2-, 3-, 4-, ou suas misturas), $C_6H_3(OMe)_2$ (2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-, 2,6-, ou suas misturas), $C_6H_3(CF_3)_2$ (2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-, 2,6-, ou suas misturas), e similares incluindo quaisquer de seus análogos heteroátomos substituídos conforme descritos na sessão de definições. Outros grupos aromáticos e combinações de grupos aromáticos substituídos podem ser considerados, empregando-se a presente descrição.

Exemplos de compostos heterocíclicos dos quais podem ser derivados grupos heteroátomo incluem, porém, sem restrição, aziridina, azirina, oxirana (óxido etileno), oxirena, tiirana (sulfeto etileno), dioxirana, azetidina, oxetana, tietana, dioxetana, ditietana, tetrahidropirróis, pirróis, tetrahidrofurana, furana, tetrahidrotiofena, tiofena, imidazolidina, pirazóis, imidazóis, oxazolidina, oxazóis, isoxazóis, tiazolidina, tiazóis, isotiazóis, dioxolana,

ditiolana, triazóis, ditiazóis, tetrazóis, piperidine, piridine, tetrahidropirana, pirana, tiana, tiina, piperazina, diazinas, oxazinas, tiazinas, ditiana, dioxana, dioxina, triazina, trioxana, tetrazina, a tiepina, diazepina, morfolina, quinolina, 1,2-tiazóis, biciclo[3.3.1]tetrasiloxana, e outros substituídos análogos. De modo correspondente e conforme aplicável ao composto heterocíclico específico, grupos heterocíclicos, grupos heterociclilenos, grupos heterocíclicos, grupos cicloheterílicos, grupos cicloheterilenos, grupos cicloheteros, grupos heteroarila, grupos heteroarileno, grupos heteroareno, grupos arileterila, grupos arilheterileno, grupos arilhetero, grupos organoheterila, grupos organoheterileno, ou grupos organoheteros podem ser derivados desses e similares compostos heterocíclicos e de seus análogos substituintes. Descrições adicionais constam na sessão de definições.

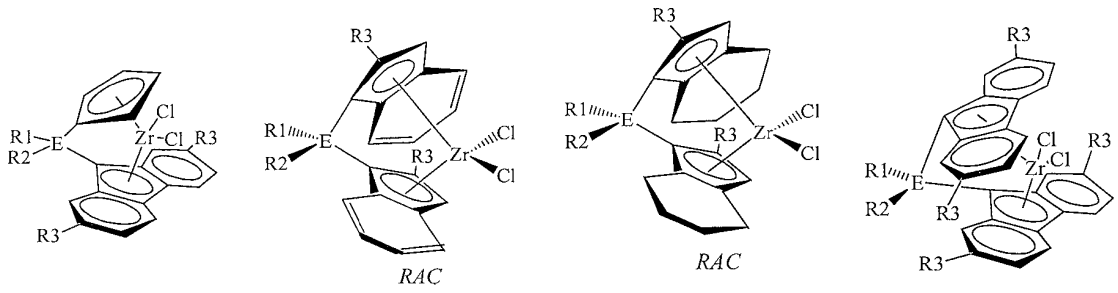
Em um outro aspecto, e em qualquer modalidade aqui revelada em que ligantes são selecionados para aplicarem atividades ótica ao metaloceno, o metaloceno pode ser racêmico. Alternativamente, e em qualquer modalidade em que os ligantes foram selecionados para aplicar atividade ótica ao metaloceno, o metaloceno poderá ser não racêmico. Além disso, e em qualquer modalidade em que os ligantes são selecionados para aplicarem atividade ótica ao metaloceno, o metaloceno pode ser substancialmente puro oticamente (tendo um excesso enantiomérico superior ou igual a 99.5%), ou não é puro oticamente. Assim sendo, qualquer enantiômero, diasteriômero, epímero e semelhantes do metaloceno empregado nos métodos aqui descritos, são cobertos por esta descrição.

Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode ter a fórmula (η^5-cicloalcadienila)$M^3R^9_nX^9_{3-n}$;

ou alternativamente, pode ter a fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienila})_2M^3X^9_2$. Em uma modalidade, M^3 pode ser qualquer metal metaloceno aqui descrito e cada ligante η^5-cicloalcadienila pode ser in dependentemente qualquer ligante η^5-cicloalcadienila aqui descrito, cada R^9 pode in dependentemente ser qualquer grupo hidrocarbila aqui descrito, cada X^9 pode independentemente ser um haleto, grupo hidrocarbila, grupo hidrocarboxi aqui descritos e podem ser inteiro de 1 a 3. Em algumas modalidades não restritivas, M^3 pode ser Ti, Zr, ou Hf, cada ligante η^5-cicloalcadienila pode ser um ligante ciclopentadienila, substituído ou insubstituído, um ligante indenila, substituído ou insubstituído, ou um ligante fluorenila, substituído ou insubstituído, cada R^9 pode ser independentemente um grupo alquila C_1-C_{20} substituído ou insubstituído, um grupo cicloalquila C_1-C_{20} um grupo arila C_6-C_{20}, ou um grupo aralquila C_7-C_{20}, cada X^9 pode ser independentemente um haleto, um grupo alquila C_1-C_{20} substituído ou insubstituído, um grupo cicloalquila C_1-C_{20} substituído ou insubstituído,um grupo arila C_6-C_{20}, substituído ou insubstituído, um grupo aralquila C_7-C_{20} substituído ou insubstituído, um grupo alcóxida C_1-C_{20} substituído ou insubstituído, ou um grupo arilóxida C_6-C_{20} substituído ou insubstituído, e n pode ser um inteiro de 1 a 3. Quando o metaloceno tiver a fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienila})_2M^3X^9_2$, os dois ligantes ($\eta^5$-cicloalcadienila) podem ser vinculados por qualquer grupo de ligação aqui descrito. Quando o metaloceno com a fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienila})M^3R^9_nX^9_{3-n}$ ou a fórmula $(\eta^5\text{-cicloalcadienila})_2M^3X^9_2$, qualquer substituinte não vinculante no η^5-cicloalcadienila, R^9, e/ou X^9 pode independentemente ser qualquer grupo substituinte aqui descrito. Em algumas

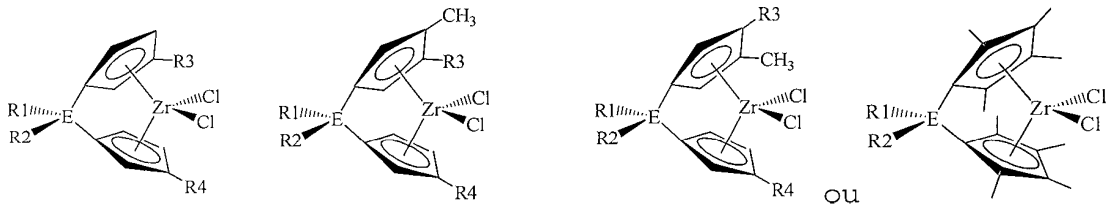
modalidades, quando o metaloceno com a fórmula (η^5-cicloalcadienila)$M^3R^9_nX^9_{3-n}$ ou a fórmula (η^5-cicloalcadienila)$_2M^3X^9_2$, qualquer substituinte não vinculante no η^5-cicloalcadienila, R^9, e/ou X^9 pode independentemente ser um haleto, um grupo alcóxido C_1 a C_{20}, um grupo ariloxida C_6 a C_{20}, um grupo aromático C_6 a C_{20}, um grupo amido, um grupo N-alquilamido C_1 a C_{20}, um grupo N-arilamido C_6 a C_{20}, um grupo N,N-dialquilamida C_1 a C_{40}, um grupo N-alquil-N-arilamido C_7 a C_{40}, um alquiltiolato C_1 a C_{20}, um grupo ariltiolato C_6 a C_{20}, um trialquilsiloxi C_3 a C_{20}, ou um grupo triarilsiloxi C_{18} a C_{45}.

Uma ampla faixa de metalocenos é útil nos sistemas catalisadores aqui descritos e/ou na prática dos métodos aqui revelados. Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui descrita, o metaloceno pode ser da seguinte fórmula:



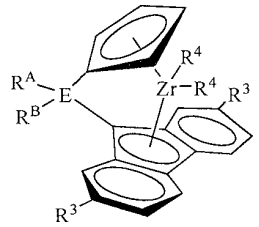
, ou qualquer de suas combinações.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno tem a fórmula:



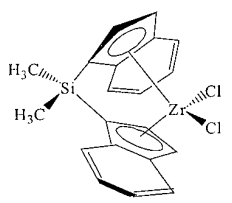
ou em qualquer de suas combinações. Nesses aspectos, E pode ser qualquer átomo formador de ponte aqui descrito e R1, R2, e R3, em cada ocorrência podem independentemente ser qualquer grupo hidrocarbila aqui descrito. Em algumas modalidades não restritivas E pode ser C, Si, Ge, ou Sn, e em cada ocorrência, R1, R2, e R3, podem ser independentemente H ou qualquer grupo hidrocarbila C_1-C_{20} aqui descrito.

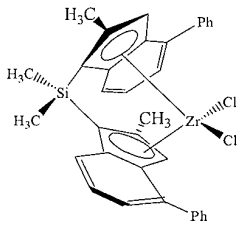
Em outro aspecto não restritivo e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode ter a fórmula:

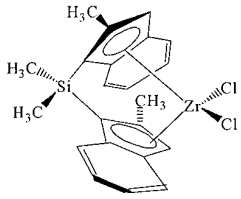


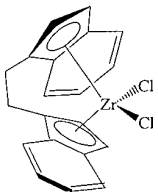
Nesse aspecto, E pode ser qualquer átomo formador de ponte aqui revelado, R^A pode ser H ou qualquer grupo hidrocarbila aqui descrito, R^B pode ser qualquer grupo alquenila aqui descrito, R^3 pode ser H ou qualquer grupo hidrocarbila aqui descrito, e R^4 pode ser H ou qualquer grupo hidrocarbila aqui descrito. Em algumas modalidades não restritivas, E pode ser C, Si, Ge, ou Sn, R^A pode ser H ou um grupo hidrocarbila C_1-C_{20}, R^B pode ser um grupo alquenila C_3-C_{12}, R^3 pode ser H ou um grupo hidrocarbila C_1-C_{15}, e R^4 pode ser H ou um grupo hidrocarbila C_1-C_{20}.

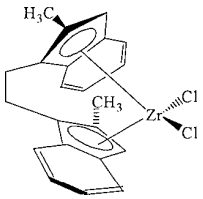
Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de forma isolada ou em qualquer combinação:

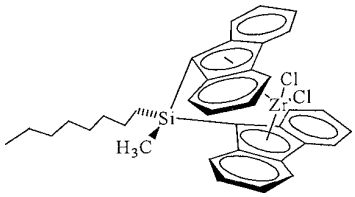

H3C
Si
H3C
Zr
Cl
Cl

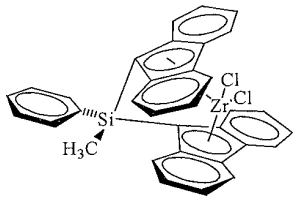

H3C
Ph
H3C
Si
H3C
CH3
Zr
Cl
Cl
Ph

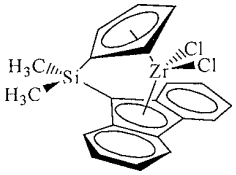

H3C
H3C
Si
H3C
CH3
Zr
Cl
Cl

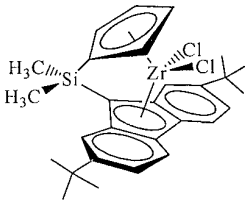

Zr
Cl
Cl

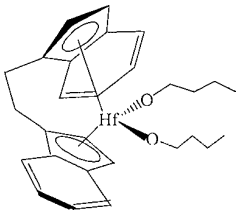

H3C
CH3
Zr
Cl
Cl

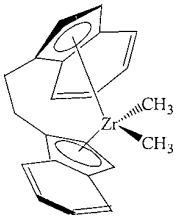

Cl
Zr
Cl
Si
H3C

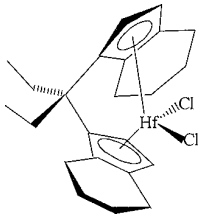

Cl
Zr
Cl
Si
H3C

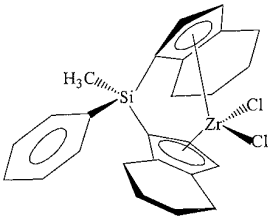

H3C
Si
H3C
Zr
Cl
Cl

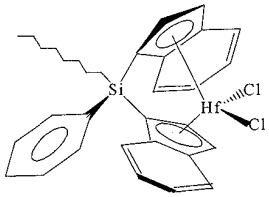

H3C
Si
H3C
Zr
Cl
Cl

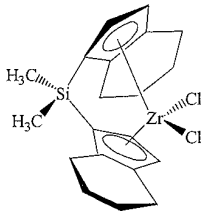

Hf
O
O

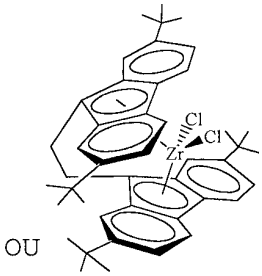

Zr
CH3
CH3


Hf
Cl
Cl

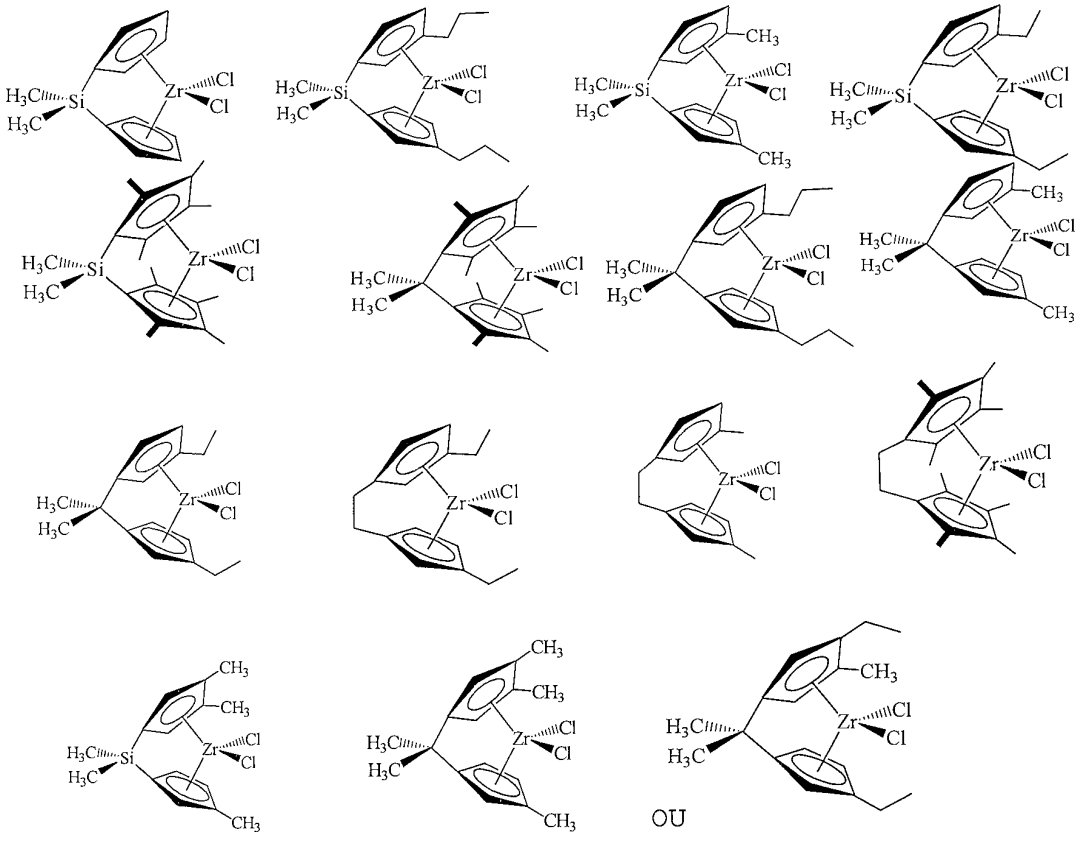

H3C
Si
Zr
Cl
Cl


Si
Hf
Cl
Cl


H3C
Si
H3C
Zr
Cl
Cl

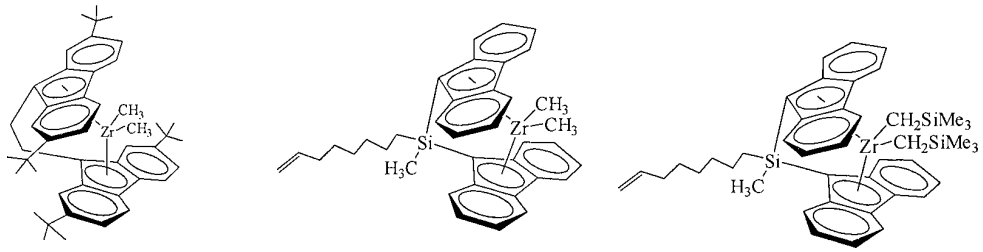

Cl
Cl
Zr
OU

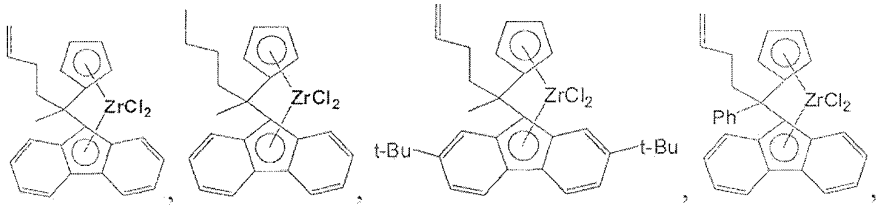
Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de forma isolada ou em qualquer combinação:

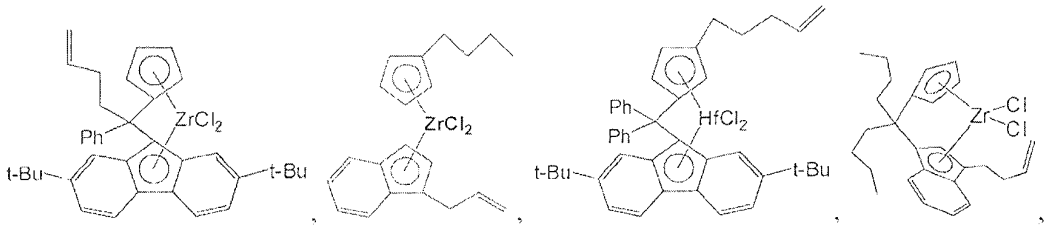


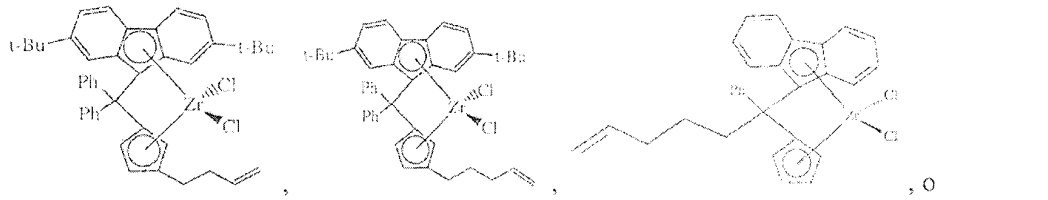
OU

Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode abranger ou consistir essencialmente de forma simples ou em qualquer combinação:



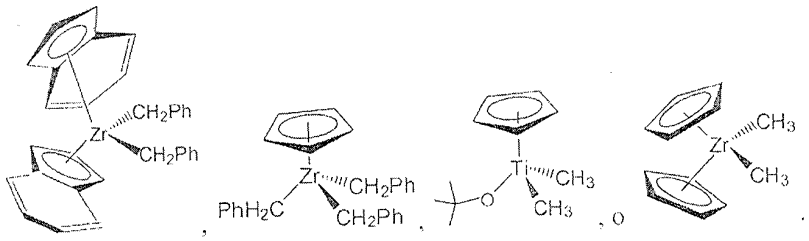




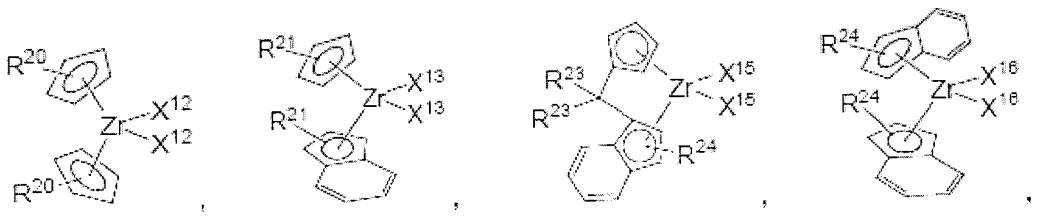




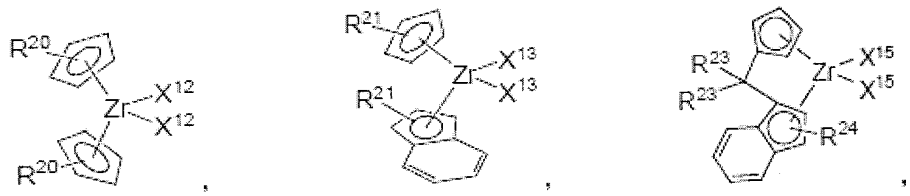
Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode abranger ou consistir essencialmente de forma simples ou em qualquer combinação:



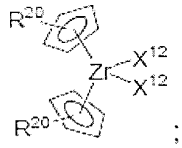
Outro aspecto em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de forma isolada ou em qualquer combinação:

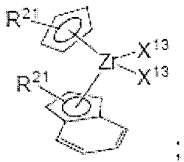
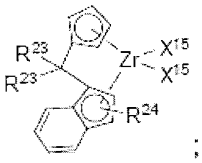


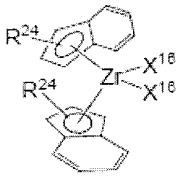
ou suas combinações; alternativamente,



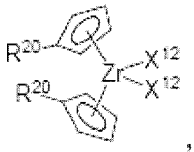
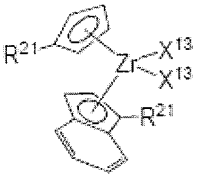
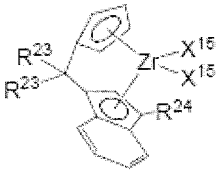
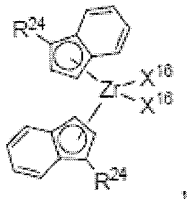
ou suas combinações; alternativamente,


;

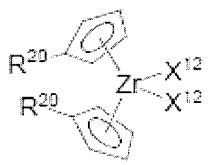
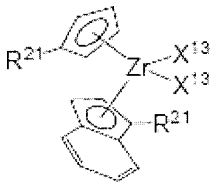
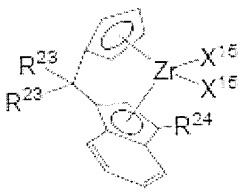
alternativamente,  ; alternativamente,  ; ou

alternativamente,  .

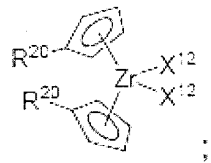
Ainda de outro aspecto em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de:

 ,  ,  ,  ,

ou em quaisquer de suas combinações; alternativamente,

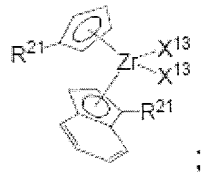
 ,  ,  ,

ou em quaisquer de suas combinações; alternativamente,

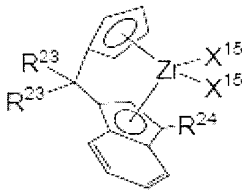


;

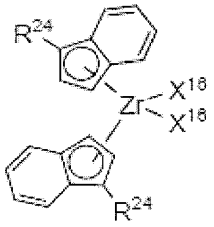
alternativamente,



;

alternativamente, 

; ou alternativamente,

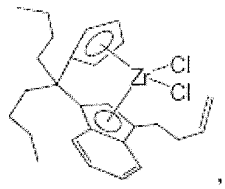
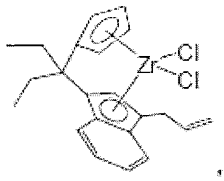
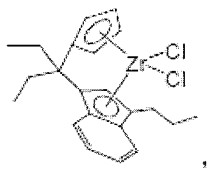
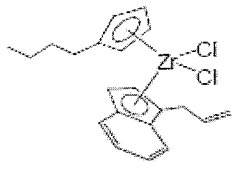
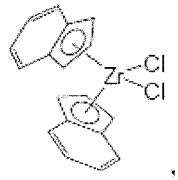
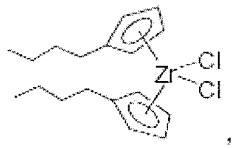
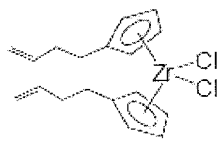
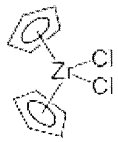
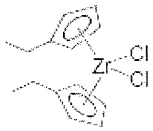
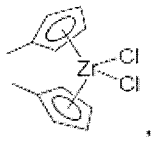


.

Nesses aspectos, cada R^{20}, R^{21}, R^{23}, e R^{24} pode ser independentemente hidrogênio ou qualquer grupo hidrocarbila aqui revelado, e cada X^{12}, X^{13}, X^{15}, e X^{16} pode ser independentemente qualquer haleto aqui descrito. Em algumas modalidade, cada R^{20}, R^{21}, R^{23}, e R^{24} pode ser independentemente um hidrogênio. Um grupo alquila C_1 a C_{20}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{20}, e cada X^{12}, X^{13}, X^{15}, e X^{16} pode ser independentemente F, Cl, Br, ou I. Em outras modalidades, cada R^{20}, R^{21}, e R^{23} pode ser independentemente um hidrogênio,

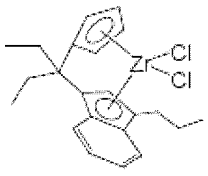
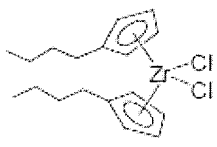
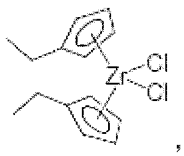
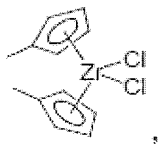
um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e cada X^{12}, X^{13}, e X^{15} pode ser independentemente Cl ou Br.

De acordo ainda co outro aspecto e aplicável a qualquer modalidade aqui descrita, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de:

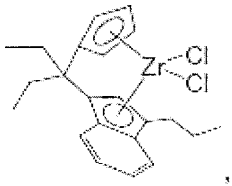
ou quaisquer de suas combinações;

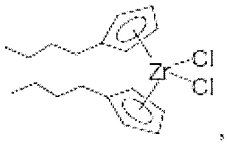
alternativamente,

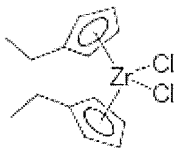





ou quaisquer de suas combinações;

alternativamente,

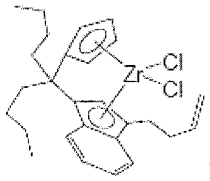


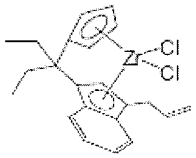
, 

, 

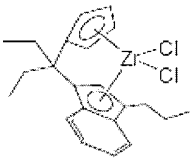
,

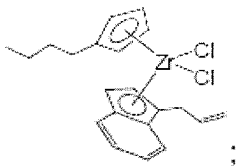
ou quaisquer de suas combinações;

alternativamente, 

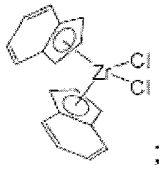
; alternativamente, 

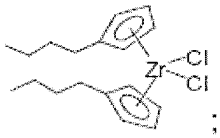
;

alternativamente, 

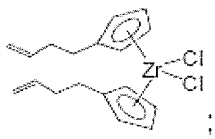
; alternativamente, 

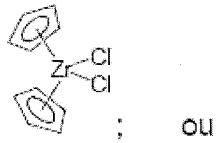
;

alternativamente, 

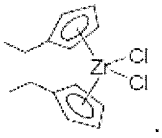
; alternativamente, 

;

alternativamente, 

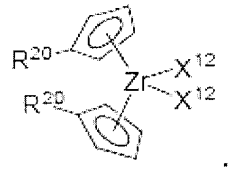
; alternativamente, 

; ou

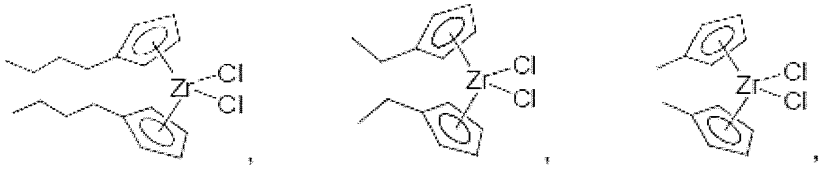
alternativamente, 

.

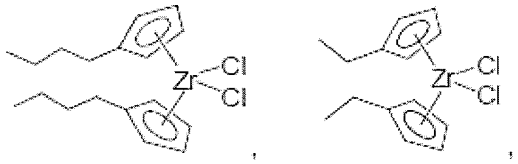
Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de:



Em qualquer modalidade, cada R^{20} pode ser independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e cada X^{12} pode ser independentemente Cl ou Br. Em outras modalidades, cada R^{20} pode ser independentemente um grupo alquila C_1 a C_{10} e cada X^{12} pode ser independentemente Cl ou Br. Em uma modalidade não restritiva, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de:

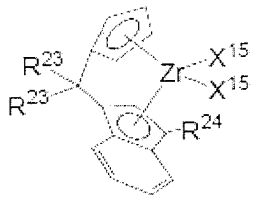


ou quaisquer de suas combinações; alternativamente,

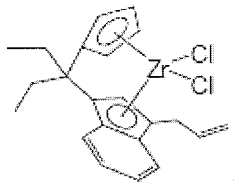


ou quaisquer de suas combinações.

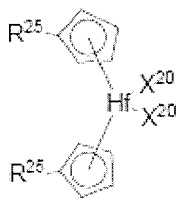
Outro aspecto ainda e qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode compreender, essencialmente ou consistir de:



Em algumas modalidades não restritivas, cada R^{23} e R^{24} pode ser independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e cada X^{15} pode ser independentemente Cl ou Br. Em outras modalidades não restritivas, cada R^{23} e R^{24} pode ser independentemente um grupo alquila C_1 a C_{10} ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e cada X^{15} pode ser independentemente Cl ou Br. Em outra modalidade não restritiva, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de:

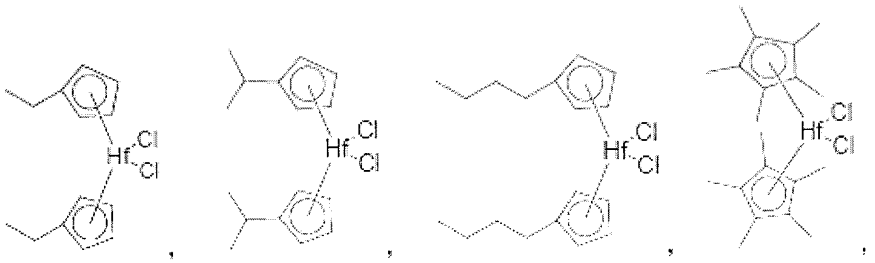


Outro aspecto ainda e outra modalidade aqui revelada, e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode compreender e consistir de:



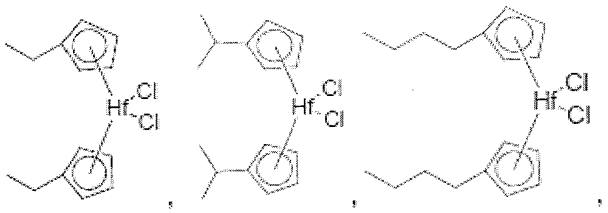
Em algumas modalidades não restritivas, cada R^{25} pode ser independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou

um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e cada X^{20} pode ser independentemente Cl ou Br. Em outras modalidades não restritivas, cada R^{25} pode ser independentemente um grupo alquila C_1 a C_{10} ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e cada X^{20} pode ser independentemente Cl ou Br. Em outras modalidades não restritivas, cada R^{25} pode ser independentemente um grupo alquila C_1 a C_{10}, e cada X^{20} pode ser independentemente Cl ou Br. Em outra modalidade não restritiva o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente de:



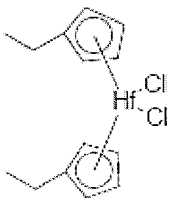
ou suas combinações;

alternativamente,

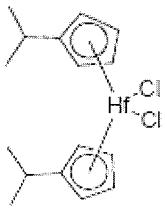


ou suas combinações,

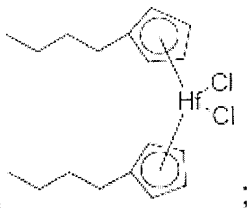
alternativamente,



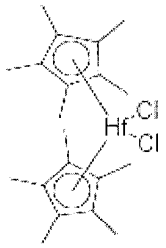
alternativamente,



alternativamente,



; ou alternativamente,



.

Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui descrita, o metaloceno pode compreender ou consistir, isoladamente ou em qualquer combinação:

bis(ciclopentadienila)dicloreto de háfnio,

bis(ciclopentadienila)dicloreto de zircônio,

1,2-etanediilbis(η^5-1-indenila)di-n-butoxiháfnio,

1,2-etanediilbis(η^5-1-indenila)dimetilzirconio,

3,3-pentanediilbis(η^5-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenila)dicloreto de háfnio,

metilfenilsililbis(η^5-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenila)dicloreto de zircônio,

bis(n-butilciclopentadienila)di-t-butilamido háfnio,

bis(n-butilciclopentadienila) dicloreto de zircônio,

bis(etilciclopentadienila) dicloreto de zircônio,

bis(propilciclopentadienila) dicloreto de zircônio,

dimetilsililbis(1-indenila) dicloreto de zircônio,

nonil(fenil)sililbis(1-indenila) dicloreto de háfnio,

dimetilsililbis(η^5-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenila)dicloreto de zircônio,

dimetilsililbis(2-metil-1-indenila)dicloreto de zircônio,

1,2-etanediilbis(9-fluorenil)dicloreto de zircônio,

indenila dietoxi titânio(IV) cloreto,

(isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadienilatitânio dicloreto,

bis(pentametilciclopentadienila)dicloreto de zircônio,

bis(indenila)dicloreto de zircônio,

metiloctilsilil bis(9-fluorenil) dicloreto de zircônio,

bis-[1-(*N*,*N*-diisopropilamino)boratabenzeno]hidridozirconio trifluorometilsulfonato,

bis(ciclopentadienila)háfnio dimetila,

bis(ciclopentadienila)zircônio dibenzila,

1,2-etanediilbis(η^5-1-indenila) dimetilhafnio,

1,2-etanediilbis(η^5-1-indenila)dimetilzirconio,

3,3-pentanediilbis(η^5-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenila)háfnio dimetila,

metilfenilsililbis(η^5-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenila)zircônio dimetila,

bis(1-*n*-butil-3-metil-ciclopentadienila)zircônio dimetila,

bis(*n*-butilciclopentadienila)zircônio dimetila,

dimetilsililbis(1-indenila)zircônio bis(trimetilsililmetil),

octil(fenil)sililbis(1-indenila)háfnio dimetila,

dimetilsililbis(η^5-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenila)zircônio dimetila,

dimetilsililbis(2-metil-1-indenila)zircônio dibenzila,

1,2-etanediilbis(9-fluorenil)zircônio dimetila,

(indenila)trisbenzil titânio(IV),

(isopropilamidodimetilsilil)ciclopentadienilatitânio dibenzila,

bis(pentametilciclopentadienila)zircônio dimetila,

bis(indenila) zircônio dimetila,

metil(octil)sililbis(9-fluorenil)zircônio dimetila,

bis(2,7-di-*terc*-butilfluorenil)-etan-1,2-diil)zircônio(IV) dimetila,

2-(η^5-ciclopentadienila)-2-(η^5-fluoren-9-il)hex-5-ene zircônio(IV) dicloreto,

2-(η^5-ciclopentadienila)-2-(η^5-2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)hex-5-ene zircônio(IV) dicloreto,

2-(η^5-ciclopentadienila)-2-(η^5-fluoren-9-il)hept-6-ene zircônio(IV) dicloreto,

2-(η^5-ciclopentadienila)-2-(η^5-2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)hept-6-eno zircônio(IV) dicloreto,

1-(η^5-ciclopentadienila)-1-(η^5-fluoren-9-il)-1-fenilpent-4-ene zircônio(IV) dicloreto,

1-(η^5-ciclopentadienila)-1-(η^5-2,7-di-*terc*-butil fluoren-9-il)-1-fenilpent-4-ene zircônio(IV) dicloreto,

1-(η^5-ciclopentadienila)-1-(η^5-fluoren-9-il)-1-fenilhex-5-ene zircônio(IV) dicloreto, ou

1-(η^5-ciclopentadienila)-1-(η^5-2,7-di-*terc*-butilfluoren-9-il)-1-fenilhex-5-ene zircônio(IV) dicloreto.

Em outro aspecto, e em qualquer modalidade aqui descrita, o metaloceno pode compreender e consistir essencialmente, isoladamente ou em qualquer combinação: *rac*-$C_2H_4(\eta^5\text{-indenila})_2ZrCl_2$, *rac*-$Me_2Si(\eta^5\text{-indenila})_2ZrCl_2$, $Me(octil)Si(\eta^5\text{-fluorenil})_2ZrCl_2$, *rac*-$Me_2Si(\eta^5\text{-2-Me-4-Ph-indenila})_2ZrCl_2$, *rac*-$C_2H_4(\eta^5\text{-2-Me-indenila})_2ZrCl_2$, $Me(Ph)Si(\eta^5\text{-fluorenil})_2ZrCl_2$, *rac*-$Me_2Si(\eta^5\text{-3-n-Pr-ciclopentadienila})_2ZrCl_2$, $Me_2Si(\eta^5\text{-Me}_4\text{-ciclopentadienila})_2ZrCl_2$, ou $Me_2Si(\eta^5\text{-ciclopentadienila})_2ZrCl_2$.

Em outra modalidade, e em qualquer modalidade aqui descrita, o metaloceno pode compreender dois ligantes tipo η^5-ciclopentadienila que estão unidos por um grupo de ligação consistindo de um, dois ou três átomos formadores de ponte. Em outro aspecto, e em qualquer modalidade aqui revelada, o metaloceno pode compreender um ligante tipo η^5-ciclopentadienila que é ligado por uma ponte que, consistindo de um, dois ou três átomos formadores de ponte, com outro ligante no metaloceno que não é um ligante tipo ciclopentadienila. Cada uma dessas pontes pode também ser substituída adicionalmente, caso desejado. O grupo de formação de ponte ou átomos formadores de ponte completo e substituído é descrito juntamente com seus substituintes outros que não substituintes do ligante do tipo ciclopentadienila, como sendo o "grupo de ligação". A título de exemplo dessa terminologia, possíveis grupos de ligação incluem $-CH_2CH_2-$ ou $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$, ambos os quais compreendem uma ponte C_2. Assim sendo, o grupo de ligação $-CH_2CH_2-$ geralmente descrito como um grupo de ligação insubstituído, ao passo que grupos de ligação tais como $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ são geralmente descritos como um grupo de ligação substituído.

Óxido sólido quimicamente tratado

Um aspecto desta descrição prevê um método de oligomerização que compreende (ou o método de produzir um PAO compreendendo um passo de) a contatação de um monômero de alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo um metaloceno. Em uma modalidade, o sistema catalisador pode também compreender um ativador. Em um aspecto, a descrição abrange um sistema catalisador compreendendo ao menos um

metaloceno e ao menos um ativador. Um ativador exemplar que pode ser usado é um óxido sólido quimicamente tratado. O termo "óxido sólido quimicamente tratado" é usado de forma hipercambiável com expressões semelhantes como óxido sólido tratado com um ânion retirante de elétron", "óxido sólido tratado" ou "super ácido sólido" que também é denominado "SSA." Embora não pretendamos ficar ligados à teoria, presume-se que o óxido sólido quimicamente tratado pode servir como um suporte acídico de ativador. Em um aspecto e em qualquer modalidade, o óxido sólido quimicamente tratado pode ser empregado em combinação com um composto organoalumínio ou semelhante agente ativador ou agente de alquilação. Em um aspecto, em qualquer modalidade, o óxido sólido quimicamente tratado pode ser usado em combinação com um composto organoalumínio. Em outro aspecto, em qualquer modalidade, o metaloceno pode ser "pré-ativado", sendo alquilado antes do seu uso no sistema catalisador. Em um aspecto, em quaisquer modalidades, o óxido sólido quimicamente tratado pode ser usado como único ativador. Em outro aspecto ainda, e em qualquer modalidade, o metaloceno é "ativado" e o óxido sólido quimicamente tratado pode ser usado em conjunção com outro ativador ou alternativamente múltiplos outros ativadores.

Em um aspecto e em qualquer modalidade desta descrição, oi sistema catalisador pode compreender ao menos um óxido sólido quimicamente tratado compreendendo ao menos um óxido solido tratado com ao menos um ânion retirante de elétron, onde o óxido sólido pode compreender qualquer óxido que é caracterizado por uma alta área de superfície e o ânion retirante de elétron pode compreender qualquer ânion que aumenta a acidez do óxido sólido em comparação com o óxido

sólido que não é tratado com ao menos um ânion retirante de elétron.

Em outro ainda e em qualquer modalidade desta descrição, o sistema catalisador pode compreender um óxido sólido quimicamente tratado compreendendo um óxido sólido tratado com um ânion retirante de elétron em que:

o óxido sólido é selecionado de sílica, alumina, silica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstatos, titânio, zircônia, magnésia, boria, óxido de zinco, seus óxidos mistos, ou suas misturas; e

o ânion retirante de elétron é selecionado entre fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, fluoropfosfato, fluorossulfato, ou quaisquer de suas combinações.

Em outro aspecto ainda e em qualquer modalidade desta descrição, o sistema catalisador pode compreender um óxido de sólido quimicamente tratado compreendendo um óxido sólido tratado com um ânion retirante de elétron em que:

o óxido sólido é selecionado de sílica, alumina, sílica-alumina, titânia, zircônia, seus óxidos mistos, ou suas misturas; e

o ânion retirante de elétron é selecionado de um fluoreto, cloreto, bissulfato, sulfato, ou quaisquer de suas combinações.

Em outro aspecto e em qualquer modalidade desta descrição, o óxido sólido quimicamente tratado pode ser alumina fluoretada, alumina clorada, alumina bromada, silica-alumina sulfatada, sílica-zirconia fluoretada, sílica-zirconia clorada, sílica-zirconia bromada, sílica-zirconia sulfatada ou qualquer combinação dos respectivos produtos; alternativamente, alumina fluorada, alumina clorada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluorada, sílica-alumina clorada,

sílica-alumina sulfatada, sílica-zirconia fluorada, zilica-zirconia sulfatada ou quaisquer de suas combinações; alternativamente, alumina fluorada; alternativamente, alumina clorada; alternativamente, alumina bromada; alternativamente, alumina sulfatada; alternativamente sílica-alumina sulfatada; alternativamente, sílica-zirconia fluorada; alternativamente, sílica-zirconia clorada; alternativamente, sílica-zirconia bromada; ou alternativamente, sílica-zirconia sulfatada. Além disso, e ainda em outro aspecto, o óxido sólido quimicamente tratado pode compreender um metal ou um íon metálico selecionado entre zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, ou quaisquer de suas combinações; alternativamente, zinco, níquel, vanádio, estanho ou qualquer de suas combinações; alternativamente, zinco; alternativamente, níquel; alternativamente, vanádio; alternativamente, prata; alternativamente, cobre; alternativamente, gálio; alternativamente, estanho, alternativamente, tungstênio; ou alternativamente, molibdênio.

Em outro aspecto ainda e em qualquer modalidade desta descrição, o óxido sólido quimicamente tratado pode compreender o produto de contato de ao menos um composto de óxido de sólido e ao menos uma fonte de ânion retirante de elétron. O com posto de óxido sólido e do ânion e a fonte de ânion retirante de elétron são aqui descritos independentemente e podem ser usados em qualquer combinação para descrever adicionalmente o óxido sólido quimicamente tratado, compreendendo o produto de contato de ao menos um composto de óxido sólido e ao menos uma fonte de ânion retirante de elétron. Isto é, o óxido sólido quimicamente tratado é fornecido ao contatar ou tratar o óxido sólido com uma fonte de ânion retirante de elétron. O composto óxido

sólido e a fonte de ânion retirante de elétron são descritos independentemente aqui podendo ser empregados em qualquer combinação para descrever adicionalmente o óxido sólido quimicamente tratado, compreendendo o produto de contato de ao menos um composto de óxido sólido e ao menos uma fonte de ânion retirante de elétron. Em um aspecto, o composto de óxido sólido pode compreender e consistir essencialmente de um óxido inorgânico. Não é necessário que o composto de óxido sólido seja calcinado antes contatar a fonte de ânion retirante de elétron. O produto de contato pode ser calcinado ou durante ou depois de o composto óxido sólido ter sido contatado com a fonte de ânion retirante de elétron. Neste aspecto, o composto de óxido solido pode ser calcinado ou não calcinado; alternativamente, calcinado; ou alternativamente, não calcinado. Em outro aspecto, o suporte de ativador pode compreender o produto de contato de ao menos um composto de óxido sólido calcinado e ao menos uma fonte de ânion retirante de elétron.

Embora não pretender ficar ligado pela teoria, o óxido sólido quimicamente tratado, também denominado suporte-ativador, apresenta acidez maior em comparação com o composto de óxido sólido não tratado correspondente. O óxido sólido quimicamente tratado também pode funcionar como ativado-catalisador em comparação com o correspondente óxido sólido não tratado. Embora o óxido sólido quimicamente tratado possa ativar o metaloceno na ausência de ativadores adicionais, ativadores adicionais podem ser empregados no sistema catalisador. A título de exemplo poderá ser útil incluir um composto organoaluminio no sistema catalisador juntamente com o metaloceno e com o óxido sólido quimicamente tratado. A função de ativação do suporte-ativador torna-se evidente na atividade aperfeiçoada de um sistema catalisador

como um todo, comparado com o sistema catalisador contendo o correspondente óxido sólido não tratado.

Em um aspecto, o óxido sólido quimicamente tratado desta descrição pode compreender e consistir essencialmente de um material de óxido sólido inorgânico, um material de óxido misto ou uma combinação de materiais de óxido inorgânico que é quimicamente tratado com um componente retirante de elétron, e opcionalmente tratado com um metal; alternativamente, um material de óxido inorgânico sólido que é quimicamente tratado comum componente retirante de elétron e opcionalmente tratado com metal; alternativamente, um material de óxido misto, que é quimicamente tratado com um componente retirante de elétron e opcionalmente tratado com um metal; ou alternativamente, uma combinação de materiais óxido inorgânicos, quimicamente tratados com um componente retirante de elétron e opcionalmente tratado com um metal. Desta maneira, o óxido sólido desta descrição abrange materiais óxidos, (como, por exemplo, alumina), compostos "óxidos mistos" (por exemplo, sílica-alumina), e combinações e suas misturas. Os compostos mistos de óxido (por exemplo, sílica-alumina) podem ter fases químicas separadas ou múltiplas com mais do que um metal combinado com oxigênio, visando compor um composto óxido sólido, sendo cobertos pela presente descrição. O material de óxido sólido inorgânico, um material óxido misto, a combinação de materiais inorgânicos de óxido inorgânico, o componente retirante de elétron, e metal opcional, são aqui independentemente descritos podendo ser empregados em qualquer combinação para a descrição adicional do óxido sólido quimicamente tratado.

Em um aspecto desta descrição e em qualquer modalidade, o óxido sólido quimicamente tratado também pode compreender um metal ou um íon metal. Em uma modalidade, o metal, ou o

metal do íon de metal, pode compreender, essencialmente, zinco, níquel, vanádio, titânio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio ou quaisquer de suas combinações, alternativamente, zinco, níquel, vanádio, titânio ou estanho, ou quaisquer de suas combinações; alternativamente, zinco, níquel, vanádio, ou estanho o quaisquer de suas combinações; alternativamente, zinco, níquel, vanádio, estanho, ou quaisquer de suas combinações. Em algumas modalidades, o metal, ou o metal do íon de metal, pode compreender e consistir essencialmente zinco,; alternativamente, níquel; alternativamente, vanádio; alternativamente, titânio; alternativamente, prata; alternativamente, cobre; alternativamente, gálio; alternativamente, estanho; alternativamente, tungstênio; ou alternativamente, molibdênio.

Em um aspecto, e em qualquer modalidade, os óxidos sólidos quimicamente tratados que também compreendem um metal ou um íon metal incluem, porém, sem restrição, alumina clorada zinco-impregnada, alumina fluorada titânio-impregnada, alumina fluorada zinco-impregnada, sílica-alumina clorada zinco-impregnada, sílica-alumina fluorada zinco-impregnada, alumina sulfatada zinco-impregnada, aluminatozinco clorado, aluminatozinco fluorado, aluminatozinco sulfatado, ou quaisquer de suas combinações; alternativamente, óxido sólido quimicamente tratado pode ser alumina fluorada, alumina clorada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluorada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zirconia fluorada, sílica-zirconia sulfatada, ou quaisquer de suas combinações. Em algumas modalidades, os óxidos sólidos quimicamente tratados que também compreendem um metal ou um íon de metal, podem compreender ou consistir essencialmente de: alumina clorada

zinco-impregnada; alternativamente, alumina fluorada titanio-impregnada; alternativamente, alumina fluorada zinco-impregnada; alternativamente, sílica-alumina clorada zinco-impregnada; alternativamente, sílica-alumina fluorada zinco-impregnada; alternativamente, alumina sulfatada zinco-impregnada; alternativamente, aluminato zinco clorado; alternativamente, aluminado zinco fluorado; alternativamente, ou aluminato zinco sulfatado.

Em outro aspecto, e em qualquer modalidade, o óxido sólido quimicamente tratado desta descrição pode compreender um óxido sólido de porosidade relativamente elevada, que apresenta um comportamento acídico de Lewis ou Brønsted. O óxido sólido pode ser quimicamente tratado com um íon retirante de elétron tipicamente um ânion eletro retirante para formar um suporte-ativador. Embora não se pretenda ficar vinculado à seguinte declaração, acredita-se que o tratamento de óxido inorgânico com um componente retirante de elétron aumenta ou favorece a acidez do óxido. Assim sendo, em um aspecto, o suporte-ativador apresenta acidez de Lewis ou Brønsted que é tipicamente maior que a intensidade de ácido de Lewis ou Brønsted que o óxido sólido não tratado, ou o suporte ativador, tem um número maior de sítios ácidos do que o óxido sólido não tratado, ou ambos. Um método para quantificar a acidez de materiais de óxidos sólidos quimicamente tratados e não tratados, consiste em comparar as atividades de oligomerização dos óxidos tratados e não tratados em reações catalisadas de ácido.

Em um aspecto, em qualquer modalidade, o óxido sólido quimicamente tratado consiste essencialmente de um óxido inorgânico sólido que compreende um oxigênio e ao menos um elemento selecionado do grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, ou 15 da tabela periódica compreendendo oxigênio

e ao menos um elemento selecionado de elementos lantanida ou actinida; alternativamente, o óxido sólido quimicamente tratado pode compreender um óxido inorgânico sólido, compreendendo oxigênio e ao menos um elemento selecionado do grupo 4, 5, 6, 12, 13, ou 14 da tabela periódica ou compreendendo oxigênio e ao menos um elemento selecionado dos elementos lantanida (ver: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11th Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A.; Wilquinson, G.; Murillo; C. A.; and Bochmann; M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999.). Em algumas modalidades, o oxido inorgânico pode compreender oxigênio e ao menos um elemento selecionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn ou Zr; alternativamente, o oxido inorgânico pode compreender oxigênio e ao menos um elemento selecionado de Al, B, Si, Ti, P, Zn ou Zr.

Em uma modalidade, o óxido sólido empregado no óxido sólido quimicamente tratado pode incluir, porém, sem estar limitado, 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, Y_2O_3, ZnO, ZrO_2, seus óxidos mistos e suas combinações; alternativamente, Al_2O_3, B_2O_3, SiO_2, SnO_2, TiO_2, V_2O_5, WO_3, Y_2O_3, ZnO, ZrO_2, incluindo seus óxidos mistos e suas combinações; alternativamente, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, e semelhantes incluindo os óxidos mistos e suas combinações. Em algumas modalidades, o oxido sólido empregado no óxido sólido quimicamente tratado pode consistir essencialmente de Al_2O_3; alternativamente, B_2O_3; alternativamente, BeO; alternativamente, Bi_2O_3; alternativamente, CdO; alternativamente, Co_3O_4; alternativamente, Cr_2O_3; alternativamente, CuO; alternativamente, Fe_2O_3; alternativamente, Ga_2O_3; alternativamente, La_2O_3;

alternativamente, Mn_2O_3; alternativamente, MoO_3; alternativamente, NiO; alternativamente, P_2O_5; alternativamente, Sb_2O_5; alternativamente, SiO_2; alternativamente, SnO_2; alternativamente, SrO; alternativamente, ThO_2; alternativamente, TiO_2; alternativamente, V_2O_5; alternativamente, WO_3; alternativamente, Y_2O_3; alternativamente, ZnO; ou alternativamente, ZrO_2. Em uma modalidade, os óxidos mistos que podem ser usados no suporte-ativador da presente descrição incluem, porém, sem restrição, silica-alumina, silica-titania, silica-zirconia, zeolitos, minerais de argila, alumina-titania, alumina-zirconia, e aluminato de zinco; alternativamente, silica-alumina, silica-titania, silica-zirconia, alumina-titania, alumina-zirconia, e aluminato de zinco; alternativamente, silica-alumina, silica-titania, silica-zirconia, e alumina-titania. Em algumas modalidades, os óxidos mistos que podem ser usados no suporte-ativador da presente descrição podem compreender silica-alumina; alternativamente, silica-titania; alternativamente, silica-zirconia; alternativamente, zeolitos; alternativamente, minerais de argila; alternativamente, alumina-titania; alternativamente, alumina-zirconia; alternativamente, e zinco-aluminato. Em algumas modalidades, aluminosilicatos tais como os minerais de argila, cálcio aluminosilicato, ou sódio aluminosilicato são óxidos úteis que podem ser usados no suporte-ativador da presente descrição.

Em um aspecto e em qualquer modalidade da presente descrição, o material oxido sólido é quimicamente tratado pela contatação do mesmo com ao menos um componente retirante de elétron (por exemplo, uma fonte ânion retirante de elétron). Além disso, o material de óxido sólido pode ser quimicamente

tratado com um íon de metal, caso desejado, para depois ser calcinado para compor um óxido sólido contendo metal, ou impregnado de metal, quimicamente tratado, alternativamente o material de óxido sólido e uma fonte de íon retirante de elétron podem ser contatados e calcinados simultaneamente. O método pelo qual o óxido é contatado com um componente retirante de elétron (por exemplo, um sal ou um ácido de um ânion retirante de elétron), inclui, porém, sem restrição, gelificação co-gelificação, impregnação de um composto no outro e semelhantes procedimentos. Tipicamente, seguindo qualquer método de contato, a mistura contatada de composto óxido, ânion retirante de elétron e um íon metal, caso presente, podem ser calcinados.

O componente retirante de elétron usado para tratar o óxido, pode ser componente que aumenta a acidez de Lewis ou Brønsted do óxido sólido no tratamento. Em um aspecto, o componente retirante de elétron pode ser um ânion retirante de elétron originado de um sal, ácido ou outro composto (por exemplo, um composto orgânico volátil) que pode servir de uma fonte ou precursor para aquele ânion. Em um aspecto, ânions retirantes de elétron incluem, porém, sem restrição, sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fluorossulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, e suas combinações; alternativamente, sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, e suas combinações; alternativamente, fluoreto, cloreto, bissulfato, sulfato, e suas combinações; alternativamente, sulfato, bissulfato, e suas combinações; alternativamente, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, e suas combinações;

alternativamente, fluorossulfato, fluoroborato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, e suas combinações; alternativamente, fluoreto, cloreto, e suas combinações; ou alternativamente, bissulfato, sulfato, e suas combinações. Em alguma modalidades, o ânion ou o íon retirante pode compreender e consistir essencialmente de sulfato; alternativamente, bissulfato; alternativamente, fluoreto; alternativamente, cloreto; alternativamente, brometo; alternativamente, iodeto; alternativamente, fluorossulfato; alternativamente, fluoroborato; alternativamente, fosfato; alternativamente, fluorofosfato; alternativamente, trifluoroacetato; alternativamente, triflato; alternativamente, fluorozirconato; alternativamente, fluorotitanato; alternativamente, trifluoroacetato; ou alternativamente, triflato. Em aditamento, quaisquer outros compostos iônicos ou não-iônicos que servem de fontes para esses ânions retirantes de elétron também podem ser empregados nesta divulgação.

Quando o componente elétron-retirante compreender um sal de um ânion elétron-retirante, o contra-íon, o cátion, daquele sal pode ser qualquer cátion que permite o sal a reverter ou decompor retornando ao ácido durante a calcinação. Fatores que determinam a adequação do sal específico para servir como uma fonte para o ânion retirante de elétron, inclui, porém, sem restrição a solubilidade do sal no solvente desejada, o falta de reatividade adversa do cátion, efeitos de íon-emparelhamento entre o cátion e o ânion, propriedades higroscópicas aplicadas ao sal pelo cátion estabilidade térmica do ânion. Em um aspecto, cátions adequados no sal do anion elétron retirante incluem, porém, sem limitação, amônia, amônia trialquila, amônia

tetraalquila, fosfônio tetraalquila, H^+, e $[H(OEt_2)_2]^+$; alternativamente, amônia; alternativamente, amônia trialquila; alternativamente, amônia tetraalquila; alternativamente, fosfonio tetraalquila; alternativamente, H^+; ou alternativamente, $[H(OEt_2)_2]^+$.

Além disso, combinações de um ou mais anions elétron-retirante diferentes, em proporções variadas, podem ser empregadas para uma adequação da acidez específica do suporte-ativador com o nível desejado. Combinações de componentes elétrons-retirantes podem ser contatadas com material óxido simultaneamente ou individualmente em qualquer ordem que forneça a desejada acidez do óxido sólido quimicamente tratado. Por exemplo, um aspecto desta divulgação é empregar dois ou mais compostos de fonte anion retirante de elétron em dois ou mais passos separados de contatação. Em um aspecto não restritivo de tal processo, pelo qual é preparado óxido sólido quimicamente tratado, pode ser como segue: um composto de óxido sólido selecionado, ou combinação de compostos óxidos, está contido em uma primeira fonte de anion elétron-retirante para formar uma primeira mistura, esta primeira mistura sendo depois calcinada e a primeira mistura calcinada é depois contatada com uma segunda fonte de anion retirante de elétron para formar uma segunda mistura, seguida da calcinação desta segunda mistura para compor um composto de óxido sólido tratado. Em tal processo, os primeiro e segundo compostos de fonte de anion elétron-retirante são compostos tipicamente diferentes embora possam representar o mesmo composto.

Em um aspecto da divulgação, o suporte-ativador de oxido sólido (óxido sólido quimicamente tratado) pode ser produzido em um processo que compreende:

1) contatar um composto de óxido sólido com ao menos uma fonte de anion elétron-retirante para formar uma primeira mistura; e

2) calcinando a primeira mistura para compor o suporte-ativador de óxido de sólido.

Em outro aspecto desta divulgação, o suporte-ativador de óxido sólido (óxido sólido quimicamente tratado) pode ser produzido em um processo que compreende:

1) contatar ao menos um composto de óxido sólido com um primeiro composto de fonte de anion elétron retirante para formar uma primeira mistura;

2) calcinar a primeira mistura para produzir uma primeira mistura calcinada;

3) contatar a primeira mistura calcinada com um segundo composto de fonte anion elétron retirante para formar um segunda mistura; e

4) calcinação da segunda mistura para formar o suporte-ativador de óxido sólido.

O suporte-ativador do óxido sólido pode as vezes ser chamado simplesmente como um composto de óxido solido tratado.

Em outro aspecto desta descrição, o óxido sólido quimicamente tratado pode ser produzido oi formado pela contatação de ao menos um óxido sólido com ao menos um composto de fonte anion elétron retirante de onde ao menos um composto de óxido sólido é calcinado antes, durante ou após a contatação da fonte ânion elétron retirante e onde há uma ausência substancial de aluminoxanas e organoboratos. Em uma modalidade, o óxido sólido quimicamente tratado pode ser produzido pela contatação de ao menos um óxido sólido com ao menos um composto de fonte anion elétron retirante, onde ao menos um composto de óxido sólido é calcinado antes de contatar a fonte anion elétron retirante, e onde existe uma substancial

ausência de aluminoxanas e organoboratos. Alternativamente, a contatação de ao menos um óxido solido co ao menos um composto ânion elétron retirante, onde ao menos um composto de óxido solido é calcinado durante a contatação da fonte anion elétron retirante, e onde existe uma ausência substancial de aluminoxanas e organoboratos e; alternativamente, pela contatação de ao menos um óxido solido com ao menos um composto anion elétron retirante, onde ao menos um composto de óxido sólido é calcinado após a contatação da fonte anion elétron retirante, e onde existe uma ausência substancial de aluminoxanas e organoboratos.

Em um aspecto desta divulgação, uma vez que o óxido sólido tenha sido tratado e seco, pode ser subsequentemente calcinado. Geralmente, a calcinação do óxido sólido tratado é feita em uma atmosfera ambiente, alternativamente, em uma atmosfera ambiente seca. O oxido sólido pode ser calcinado a uma temperatura de 200°C a 900°C; alternativamente, de 300°C a 800°C; alternativamente, de 400°C a 700°C; ou alternativamente, de 350°C a 550°C. No tempo em que o óxido sólido estiver sendo mantido na temperatura de calcinação pode ser de 1 minuto a 100 horas; alternativamente, de 1 hora a 50 horas; alternativamente, de 3 horas a 20 horas; ou alternativamente, de 1 a 10 horas.

Adicionalmente, qualquer tipo de atmosfera adequada poderá ser usada durante a calcinação. Geralmente, a calcinação é realizada em uma atmosfera oxidante como ar. Alternativamente, uma atmosfera inerte, como nitrogênio ou argônio, uma atmosfera redutora como hidrogeno ou monóxido de carbono, podem ser empregados. Segundo uma modalidade, a atmosfera empregada para calcinação pode compreender e consistir essencialmente de ar, nitrogênio, argônio,

hidrogênio, ou monóxido de carbono, ou quaisquer de suas combinações; alternativamente, nitrogênio, argônio, hidrogênio, monóxido de carbono, ou quaisquer de suas combinações; alternativamente, ar; alternativamente, nitrogênio; alternativamente, argônio; alternativamente, hidrogênio; ou alternativamente, monóxido de carbono.

Em outro aspecto, e em qualquer modalidade desta descrição o componente óxido do sólido usado para preparar o óxido sólido quimicamente tratado pode ter um volume de poros superior a 0.1 cc/g. Em outro aspecto, o componente óxido sólido pode ter um volume de poros superior a 0.5 cc/g; alternativamente, superior a 1.0 cc/g. Ainda em outro aspecto, o componente de óxido solido pode ter uma área de superfície de 100 a 1000 m^2/g. Em outro aspecto, o componente de óxido sólido pode ter uma área de superfície de 200 a 800 m^2/g; alternativamente, de 250 a 600 m^2/g.

O material de óxido sólido pode ser tratado com uma fonte de íon haleto, íon sulfato ou uma combinação dos mesmos e opcionalmente, o tratamento pode ser feito com íon de metal depois sendo feita a calcinação para prover o óxido sólido quimicamente tratado na forma de partículas sólidas. Em um aspecto, o material óxido do sólido é tratado com a fonte de sulfato (denominado como agente de sulfatação), uma fonte de fosfato (denominado agente de fosfatação), uma fonte de íon iodeto (denominado agente iodizante), uma fonte de íon brometo (denominado agente aplicador de brometo), uma fonte de íon cloreto (denominado agente de cloração), uma fonte de íon fluoreto (denominado agente d fluoração) os quais de suas combinações, sendo calcinado para fornecer o ativador de óxido sólido. Em outro aspecto, suportes-ativadores acíticos úteis podem consistir de alumina iodada, alumina bromada,

alumina cloretada, alumina fluorada, alumina sulfatada, alumina fosfatada, silica-alumina iodada, silica-alumina bromada, silica-alumina clorada, silica-alumina fluorada, silica-alumina sulfatada, silica-alumina fosfatada, silica-zirconia iodada, silica-zirconia bromada, silica-zirconia cloretada, silica-zirconia fluorada, silica-zirconia sulfatada, silica-zirconia fosfatada, argila reforçada (por exemplo, montemorilonita reforçada) tratado com iodeto, brometo, cloreto, fluoreto, sulfato, ou fosfato, um aluminofosfato (por exemplo, um crivo molecular) tratado com iodeto, brometo, cloreto, fluoreto, sulfato, ou fostato, ou aluminofosfato (por exemplo, um crivo molecular) tratado com iodeto, brometo, cloreto, fluoreto, sulfato, ou fostato, ou qualquer combinação desses suportes-ativadores acídicos. Além disso, quaisquer dos suportes-ativadores opcionalmente podem ser tratados com íon metálico conforme aqui estipulado.

Alternativamente, suportes-ativador acídicos úteis podem compreender alumina clorada, alumina fluorada, alumina sulfatada, alumina fosfatada, silica-alumina clorada, silica-alumina fluorada, silica-alumina sulfatada, silica-zirconia cloretada, silica-zirconia fluorada, silica-zirconia sulfatada, uma aluminofosfato tratado com sulfato, fluoreto, ou cloreto, ou quaisquer de suas combinações desses suportes-ativadores acídicos. Além disso, o óxido sólido pode ser tratado com mais do que um anion elétron-retirante, por exemplo, o suporte-ativador acídido pode ser ou pode compreender um aluminofosfato, um aluminosilicato tratado com sulfato e cloreto, silica-alumina tratada com fluoreto e cloreto; ou alumina tratada com fosfato e floreto.

Alternativamente e em outro aspecto, suportes-ativadores úteis acídicos úteis podem compreender essencialmente alumina fluorada, alumina sulfatada, silica-alumina fluorada, silica-

alumina sulfatada, silica-zirconia fluorada, silica-zirconia sulfatada, ou aluminafosfatada, ou qualquer combinação desses suportes-ativadores acídicos. Em outro aspecto ainda, os suportes acídicos úteis de ativadores podem compreender essencialmente alumina iodada; alternativamente, alumina bromada; alternativamente, alumina clorada; alternativamente, alumina fluorada; alternativamente, alumina sulfata; alternativamente, alumina fosfatada; alternativamente, silica-alumina iodada; alternativamente, silica-alumina bromada; alternativamente, silica-alumina clorada; alternativamente, silica-alumina fluorada; alternativamente, silica-alumina sulfatada; alternativamente, silica-alumina fosfatada; alternativamente, silica-zirconia iodada; alternativamente, silica-zirconia bromada; alternativamente, silica-zirconia clorada; alternativamente, silica-zirconia fluorada; alternativamente, silica-zirconia sulfatada; alternativamente, silica-zirconia fosfatada; alternativamente, uma argila reforçada (por exemplo, montmorilonita); alternativamente, uma argila reforçada iodada; alternativamente, a argila reforçada bromada; alternativamente, uma argila reforçada clorada; alternativamente, uma argila reforçada fluorada; alternativamente, uma argila reforçada sulfatada; alternativamente, a argila reforçada fosfatada; alternativamente, uma aluminafosfato iodada; alternativamente, uma aluminafosfato bromada; alternativamente, uma aluminafosfato clorada; alternativamente, uma aluminafosfato fluorada; alternativamente, uma aluminafosfato sulfatada; alternativamente, uma aluminafosfato fosfatada; ou qualquer combinação desses suportes-ativadores acídicos. Também aqui

quaisquer dos suportes-ativadores aqui descritos podem opcionalmente ser tratados com íon de metal.

Em um aspecto desses descrição o óxido sólido quimicamente tratado pode compreender essencialmente um óxido solido fluorado, na forma de um solido em partículas, onde a fonte do íon fluoreto é adicionada ao óxido solido por um tratamento com um agente fluorizante. Em outro aspecto ainda, oi íon fluoreto pode ser adicionado ao óxido solido formando-se uma pasta do óxido sólido em um solvente adequado. Segundo uma modalidade, o solvente pode ser ar, água, ou suas combinações; alternativamente, álcool; ou alternativamente, água. Em uma modalidade álcoois adequados podem ter de 1 a 3 álcoois carbono por causa de sua volatilidade e reduzida tensão de superfície. Em outro aspecto da presente descrição, o óxido solido pode ser tratado com um agente fluorizante durante o passo de calcinação. Qualquer agente fluorizante capaz de servir como uma fonte de fluoreto e que contate intensamente o oxido sólido durante o passo de calcinação pode ser usado. Em uma modalidade não restritiva, o agentes fluorizantes que podem ser usados nesta descrição incluem, porém, sem restrição, ácido hidrofluorico (HF), amônia fluoreto (NH_4F), amônia bifluoreto (NH_4HF_2), amônia tetrafluoroborato (NH_4BF_4), amônia silicofluoreto (hexafluorosilicato) ($(NH_4)_2SiF_6$), amônia hexafluorofosfato (NH_4PF_6), e suas combinações; alternativamente, hidrofluorico ácido (HF), amônia fluoreto (NH_4F), amônia bifluoreto (NH_4HF_2), amônia tetrafluoroborato (NH_4BF_4), e suas combinações. Em outras modalidades não restritivas, os agentes de fluoração podem compreender essencialmente ácido hidrofluorico ácido (HF); alternativamente, amônia fluoreto (NH_4F); alternativamente, amônia bifluoreto (NH_4HF_2); alternativamente, amônia

tetrafluoroborato (NH_4BF_4); alternativamente, amônia silicofluoreto (hexafluorosilicato) ($(NH_4)_2SiF_6$); ou alternativamente, amônia hexafluorofosfato (NH_4PF_6). Por exemplo, amônia bifluoreto NH_4HF_2 pode ser usada como agente de fluoração devido ao seu uso fácil e pronta disponibilidade.

Em outro aspecto, da presente divulgação, o óxido sólido pode ser tratado com um agente fluorizante durante o passo da calcinação. Qualquer agente de fluoração capaz de intensamente contatar o óxido sólido durante o passo de calcinação poderá ser usado. Por exemplo, em aditamento aos agentes de fluoração descritos anteriormente podem ser usados agente fluorizantes orgânicos voláteis. Agentes fluorizantes orgânicos voláteis são uteis neste aspecto da divulgação e incluem, porém, sem restrição, freons, perfluorohexano, perfluorobenzeno, fluorometano, trifluoroetanol, e suas combinações. Em algumas modalidades, o agente fluorizante volátil pode compreender essencialmente freon; alternativamente, perfluorohexano; alternativamente, perfluorobenzeno; alternativamente, fluorometano; ou alternativamente, trifluoroetanol. Fluoreto de hidrogênio gasoso ou o próprio flúor também pode ser usado com óxido sólido sendo fluorizado com óxido sólido durante a calcinação. Um método conveniente de contatar o óxido sólido com o agente fluorizante é a vaporização do agente fluorizante dentro da corrente de gás empregada para fluidificar o óxido sólido durante a calcinação.

De modo semelhante, em outro aspecto desta divulgação, o óxido sólido quimicamente tratado pode compreender essencialmente um óxido sólido clorado na forma de partículas solidas onde uma fonte do íon de cloreto é adicionada ao óxido sólido por tratamento com um agente clorante. O íon

cloreto pode ser adicionado ao óxido sólido formando uma pasta do óxido sólido em um solvente adequado. Em uma modalidade, o solvente pode ser álcool, água ou uma combinação dos mesmos; alternativamente, álcool; ou alternativamente, água. Em uma modalidade, álcoois adequados podem ter de um a três álcoois carbono por causa de sua volatilidade e baixa tensão superficial. Em outro aspecto desta invenção, o óxido sólido pode ser tratado com um agente de cl oração durante o passo da calcinação. Um agente de cloração capaz de servir de fonte de cloreto e que contata intensamente o óxido sólido durante o passo de calcinação, pode ser empregado. Em uma modalidade não restritiva, podem ser usados agentes de cloração voláteis orgânicos. Em algumas modalidades, os agentes de cloração voláteis orgânicos incluem, porém, sem restrição, freons contendo cloreto, perclorobenzeno, clorometano, diclorometano, tricloroetano, tetracloroetileno, cloroformio, carbono tetracloreto, tricloroetanol, ou suas combinações. Em algumas modalidades, os agentes clorantes voláteis podem compreender essencialmente freons contendo cloreto; alternativamente, perclorobenzeno; alternativamente, clorometano; alternativamente, diclorometano; alternativamente, cloroformio; alternativamente, carbono tetracloreto; ou alternativamente, tricloroetanol. Cloreto de hidrogênio gasoso ou próprio cloro também pode ser usado como um óxido sólido durante a calcinação. O método conveniente para contatar o óxido com o agente clorante é a vaporização de um agente clorante em uma corrente de gás usada para fluidificar o óxido sólido durante a calcinação.

Em algumas modalidades, os agentes clorantes orgânicos voláteis podem compreender essencialmente freons contendo cloretos, alternativamente, percloro, benzeno,

alternativamente, cloro, metano, alternativamente, dicloro metatano, alternativamente, clorofórmio, alternativamente tetracloreto de carbono, ou alternativamente tricloroetanol. Cloreto hidrogênio gasoso ou o próprio cloro podem ser usados com o óxido solido durante a calcinação. Um método conveniente para contatar óxido com o agente de cloração é de vaporizar um agente de cloração em uma corrente de gás empregada para fluidificar óxido do sólido durante a calcinação.

Ainda em outro aspecto, o óxido do sólido quimicamente tratado pode compreender essencialmente um óxido do sólido com bromo na forma de um sólido em particular, onde uma fonte de íons brometo é adicionada ao óxido de soldo através de tratamento com um agente bromador. Íon brometo pode ser adicionado ao óxido sólido formando-se uma pasta do óxido sólido em um solvente adequado. Segundo uma modalidade, o solvente de bromação pode álcool, água ou uma combinação dos mesmos, alternativamente álcool, ou alternativamente, a água. Segundo uma modalidade, álcoois adequados podem ter de 1 a 3 álcoois carbono em virtude de sua volatilidade e baixa tensão de superfície. Em outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido pode ser tratado com um agente bromador durante o passo de calcinação. Qualquer agente bromador capaz de servir como uma fonte de brometo e que contata intensamente óxidos sólidos durante o passo de calcinação pode ser usado. Em uma modalidade não restritiva podem ser usados agentes voláteis orgânicos de bromação. Em algumas modalidades, os agentes clorantes orgânicos voláteis incluem, porém sem restrição, brometo contendo freons, bromometano, dibromometano, tribromometano, tetrabromoetileno, bromoformio, tetrabrometo de carbono, tribromoetanol, ou qualquer de suas combinações. Em algumas modalidades, os agentes clorantes orgânicos voláteis

podem compreender essencialmente brometo contendo freons; alternativamente, bromometano; alternativamente; alternativamente, dibromometano; alternativamente, tribromometano; alternativamente, tribromoetileno; alternativamente, bromoformio; alternativamente, tetrabrometo de carbono; ou alternativamente, tribromoetanol. Brometo hidrogênio gasoso ou o próprio bromo pode ser usado com o óxido sólido durante a calcinação. Um método conveniente, que para contatar o óxido com o agente de bromação consiste em vaporizar um agente de bromação em uma corrente de gás empregada para fluidificar o óxido sólido durante a calcinação.

Em um aspecto, o íon fluoreto ou íon cloreto e o íon brometo presentes antes da calcinação do óxido sólido geralmente é de 2 a 50% em peso onde o percentual de peso se baseia no peso do óxido sólido antes da calcinação. Em outro aspecto, a quantidade de fluoreto ou cloreto íon presente antes da calcinação no óxido sólido é de 3 a 25% em peso; alternativamente, de 4 a 20% em peso. Uma vez impregnado com haleto, o óxido sólido com o haleto pode ser seco por qualquer método conhecido na técnica, incluindo, porém sem restrição, filtração por sucção seguida de evaporação, secagem em regime de vácuo, secagem por jateamento e semelhantes processos. Em uma modalidade, o passo de calcinação pode ser iniciado sem secar óxido sólido impregnado. Em um aspecto a sílica alumina ou suas combinações podem ser usadas como material óxido sólido. A sílica-alumina empregada para preparar a alumina sílica tratada pode ter um volume de poro superior a 0.6 cc/g. Em um aspecto, o volume de poros pode ser superior a 0.8 cc/g; alternativamente, superior a 1 cc/g. Além disso, a sílica-alumina pode ter uma área de superfície superior 100 m^2/g. Em um aspecto, a área de superfície é superior a 250 m^2/g; alternativamente, superior a 305 m^2/g. Geralmente, a sílica-

alumina tem um conteúdo de alumina de 5 a 95% em peso. Em um aspecto, o conteúdo de sílica-alumina pode variar de 5 a 50% em peso; alternativamente, de 8 a 30% de alumina por peso. Em outros aspectos ainda, o componente de óxido solido pode compreender alumina sem sílica ou sílica sem alumina.

Em outro aspecto ainda, o óxido sólido quimicamente tratado pode compreender essencialmente um óxido sólido sulfatado na forma de um sólido em partículas onde uma fonte do sulfato íon é adicionada ao óxido sólido por meio de um tratamento com um agente sulfatante. O óxido sólido sulfatado pode compreender sulfato e um componente de óxido sólido, qualquer componente de óxido sólido descrito (por exemplo, alumina ou sílica-alumina), na forma de um sólido em partículas. Além disso, o óxido sólido sulfatado pode ser tratado adicionalmente com um íon metal. Em um aspecto, o óxido sólido sulfatado pode compreender sulfato e alumina; alternativamente, o óxido sólido pode compreender sulfato e sílica-alumina. Em um aspecto desta divulgação, alumina sulfatada é formada por um processo em que a alumina ou sílica-alumina é tratada com uma fonte de sulfato. Qualquer fonte de sulfato capaz de intensamente contatar o óxido sólido pode ser usada. Em uma modalidade, a fonte de sulfato pode incluir, porém, sem restrição, acido sulfúrico ou um sulfato contendo sal (por exemplo, sulfato de amônia). Em um aspecto, este processo pode ser realizado pela formação de uma pasta do óxido sólido em um solvente adequado. Segundo uma modalidade, o solvente pode ser álcool, água ou uma combinação dos mesmos; alternativamente, álcool; ou alternativamente, água. Em uma modalidade, alcoóis adequados podem ter de 1 a 3 álcoois carbono em virtude de sua volatilidade e reduzida tensão de superfície.

Em um aspecto, e de acordo com qualquer modalidade desta divulgação, o volume de íon sulfato presente antes da calcinação geralmente se estende de 0.5 partes por peso até 100 partes por peso de íon sulfato a 100 partes por peso de óxido sólido. Em outro aspecto, o volume de íon sulfato presente antes da calcinação geralmente de estende de 1 parte em peso a 50 partes em peso de íon sulfato a 100 partes em peso de óxido sólido; alternativamente, de 5 partes em peso até 30 partes em peso de íon sulfato até 100 partes em peso de óxido sólido. Uma vez impregnado com sulfato, o óxido sólido sulfatado pode ser seco por qualquer método conhecido na técnica, incluindo porém, sem restrição, filtração de sucção seguido de evaporação, secagem em regime de vácuo, secagem por jateamento e semelhantes processos. Em uma modalidade, o passo da calcinação pode ser iniciado sem secar o óxido sólido impregnado.

Em outro aspecto ainda, o óxido sólido quimicamente tratado pode compreender essencialmente um oxido sólido fosfatado na forma de um sólido em partículas ou de uma fonte de íon fosfato é adicionada ao oxido solido por um tratamento com agente fosfatante. O óxido sólido fosfatado pode compreender fosfato e qualquer componente de óxido sólido descrito (por exemplo, alumina ou sílica-alumina) na forma de um sólido em partículas. O óxido sólido fosfatado pode também ser tratado com um íon metálico caso desejado de maneira o óxido do sólido fosfatado calcinado pode compreender metal. Em um aspecto, o óxido sólido fosfatado pode compreender fosfato e alumina; alternativamente, fosfato e silica-alumina. Em um aspecto da descrição, a alumina fosfatada é formada por um processo em que a alumina ou sílica-alumina é tratada com uma fonte de fosfato. Qualquer fonte de fosfato capaz de intensamente contatar o óxido sólido pode ser empregada segundo

uma modalidade, a fonte de fosfato pode incluir, porém, sem limitação ácido fosfórico, ou um fosfato contendo sal (por exemplo, fosfato de amônio). Em um aspecto, este processo pode ser realizado pela formação de uma pasta do óxido sólido em um solvente adequado. Segundo uma modalidade, o solvente pode ser álcool, água ou uma combinação destes; alternativamente, álcool; ou alternativamente, água. Em uma modalidade, álcoois adequados podem ter de um a três álcoois carbono em virtude de sua volatilidade e reduzida tensão superficial.

Em um aspecto, e de acordo com qualquer modalidade da presente divulgação, o volume de íon fosfato presente antes da calcinação geralmente se estende de 0.5 partes por peso até 100 partes por peso de íon sulfato a 100 partes por peso de óxido sólido. Em outro aspecto, o volume de íon fosfato presente antes da calcinação geralmente de estende de 1 parte em peso a 50 partes em peso de íon fosfato a 100 partes em peso de óxido sólido; alternativamente, de 5 partes em peso até 30 partes em peso de íon fosfato até 100 partes em peso de óxido sólido. Uma vez impregnado com sulfato, o óxido sólido fosfatado pode ser seco por qualquer método conhecido na técnica, incluindo, porém, sem restrição, filtração de sucção seguido de evaporação, secagem em regime de vácuo, secagem por jateamento e semelhantes processos. Em uma modalidade, o passo da calcinação pode ser iniciado sem secar o óxido sólido impregnado.

Além do tratamento com um componente retirante de elétron, por exemplo, haleto ou íon sulfato), ou óxido inorgânico sólido desta divulgação pode opcionalmente ser tratado com uma fonte de metal. Em uma modalidade, a fonte de metal pode ser um sal de metal ou um composto contendo metal. Em um aspecto da descrição, o sal de metal contendo um composto pode ser adicionado ou impregnado no óxido sólido em forma de solução,

ou pode ser convertido no metal suportado na calcinação. Neste sentido, o metal impregnado sobre óxido inorgânico sólido pode compreender essencialmente zinco, titânio, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, ou qualquer combinação; alternativamente, zinco, titânio, níquel, vanádio, prata, cobre, estanho, ou qualquer combinação destes; alternativamente, zinco, níquel, vanádio, estanho, ou qualquer combinação destes. Em uma modalidade, o metal impregnado sobre o óxido inorgânico sólido pode compreender essencialmente zinco; alternativamente, titânio; alternativamente, níquel; alternativamente, vanádio; alternativamente, prata; alternativamente, cobre; alternativamente, gálio; alternativamente, estanho; alternativamente, tungstênio; ou alternativamente, molibdênio. Em algumas modalidades, pode ser usado zinco para impregnar o óxido sólido por que ele fornece uma boa atividade catalisadora e é de custo reduzido. O óxido sólido pode ser tratado com sais metálicos ou compostos contendo metal antes, depois ou ao mesmo tempo em que o óxido sólido estiver sendo tratado com o anion elétron retirante, alternativamente, antes de o óxido sólido ser tratado com o ânion elétron retirante; alternativamente, depois de o óxido sólido ser tratado com o anion elétron retirante; ou alternativamente, ao mesmo tempo em que o óxido sólido é tratado com o anion elétron retirante.

Além disso, qualquer método de impregnar o material de óxido sólido com um metal pode ser usado. O método pelo qual o óxido sólido é contatado com uma fonte metálica, (por exemplo, um sal de metal ou um composto contendo metal), inclui, porém sem restrição, a gelificação, co-gelificação e impregnação de um composto sobre o outro. Após qualquer método de contatação, a mistura contatada de óxido sólido, anion elétron-retirante e o íon metálico é tipicamente calcinada. Alternativamente, o

oxido sólido, uma fonte de anion elétron-retirante e o sal de metal ou o composto contendo metal são contatados e calcinado ao mesmo tempo.

Em um aspecto, o metaloceno ou uma combinação de metalocenos pode ser pré-contatado com um monômero alfa olefina e/ou um composto organo alumínio por um primeiro período de tempo antes de contatar esta mistura com o óxido sólido quimicamente tratado. Uma vez que a mistura pré-contatada do metaloceno, do monômero alfa olefina e/ou do composto organo alumínio for contatada com o óxido sólido quimicamente tratado, a composição que também compreende o óxido sólido quimicamente tratado é designada como mistura "pos-contatada". A mistura pos-contatada pode ser deixada em outro contato para um segundo período de tempo antes de ser carregada no reator onde será realizado o processo da oligomerização.

Vários óxidos sólidos quimicamente tratados e vários processos para preparar óxidos sólidos quimicamente tratados que podem ser empregados nesta divulgação foram informados. As seguintes patentes norte-americanas e pedidos de patente americanos publicados podem fornecer tais revelações e cada uma dessas patentes e publicações é aqui incorporada por referência em sua totalidade. 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, 6,548,441, 6,750,302, 6,831,141, 6,936,667, 6,992,032, 7,601,665, 7,026,494, 7,148,298, 7,470,758, 7,517,939, 7,576,163, 7,294,599, 7,629,284, 7,501,372, 7,041,617, 7,226,886, 7,199,073, 7,312,283, 7,619,047, e 2010/0076167, entre outras patentes.

Compostos Organoalumínio

O aspecto da presente divulgação prevê o método de oligomerização que compreende (o método de produzir um PAO que

compreende o passo de) contatação de um monômero alfa olefina e um sistema catalisador, abrangendo um metaloceno. Em uma modalidade, o sistema catalisador também pode compreender um ativador. Em uma modalidade aqui oferecida, o ativador pode compreender um óxido sólido, quimicamente tratado com um anion elétron retirante. Em outro aspecto, de qualquer modalidade aqui indicada, o sistema catalisador pode compreender, ou em combinação como óxido sólido quimicamente tratado e/ou quaisquer outros ativadores ou isoladamente, ao menos um composto organoalumínio. Em algumas modalidades, o sistema catalisador pode compreender essencialmente um metaloceno, um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado, e um segundo ativador compreendendo um composto organoalumínio. Em um aspecto, compostos organoalumínio que podem ser usados no sistema catalisador desta divulgação inclui, porém, sem restrição, compostos com a fórmula:

$Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$.

Em uma modalidade, cada X^{10} pode ser independentemente um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{10}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_5. Em uma modalidade, casa X^{11} pode ser independentemente um haleto, um hidreto, ou um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{20} (também denominado grupo hidrocarboxi); alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{10}; alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo ariloxido C_6 a C_{20} (também denominado aroxido ou grupo aroxi); alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo ariloxido C_6 a C_{10}; alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo alcoxido C_1 a C_{20} (também

denominado grupo alcoxi); alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo alcoxido C_1 a C_{10}; alternativamente, um haleto, um hidreto ou um grupo alcoxido C_1 a C_5; alternativamente, um haleto; alternativamente, um hidreto; alternativamente, um grupo hidrocarboxido C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarboxido C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo ariloxido C_6 a C_{20}; alternativamente, um grupo ariloxido C_6 a C_{10}; alternativamente, um grupo alcoxido C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo alcoxido C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo alcoxido C_1 a C_5. Em uma modalidade, n pode ser um número (inteiro ou diferente) de 1 a 3, inclusive; alternativamente, cerca de 1.5, ou alternativamente, 3.

Em uma modalidade, cada grupo alquila (s) do composto organoalumínio tem a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser independentemente um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila, um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, ou um grupo octila; alternativamente, um grupo metila, um grupo etila, um grupo butila, um grupo hexila, ou um grupo octila. Em outras modalidades, cada grupo alquila (s) do composto organoalumínio tem a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser independentemente um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo n-butila, um grupo n-hexila, ou um grupo n-octila; alternativamente, um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-butila, ou um grupo iso-butila; alternativamente, um grupo metila; alternativamente, um grupo etila; alternativamente, um grupo n-propila; alternativamente, um grupo n-butila; alternativamente, um grupo iso-butila; alternativamente, grupo n-hexila; ou alternativamente, um grupo n-octila. Em uma modalidade, cada grupo arila do composto organoalumínio tem a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode

independentemente um grupo fenila ou um grupo fenila substituído; alternativamente, um grupo fenila, ou alternativamente, um grupo fenila substituído.

Em uma modalidade, cada haleto do composto organoalumínio tem a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser independentemente um fluoreto, um cloreto, um brometo ou um iodeto. Em algumas modalidades, cada haleto do composto organoalumínio tem a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser independentemente um fluoreto; alternativamente, um cloreto; alternativamente, um brometo; ou alternativamente, um iodeto.

Em uma modalidade,cada alcoxida do composto organoalumínio tem a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser independentemente um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo propoxi, um grupo butoxi, um grupo pentoxi, um grupo hexoxi, um grupo heptoxi, ou um grupo octoxi; alternativamente, um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo butoxi, um grupo hexoxi, ou um grupo octoxi. Em outras modalidades, o grupo alcoxi pode ser independentemente um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo n-propoxi, um grupo n-butoxi, um grupo iso-butoxi, um grupo n-hexoxi, ou um grupo n-octoxi; alternativamente, um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo n-butoxi, ou um grupo iso-butoxi; alternativamente, um grupo metoxi; alternativamente, um grupo etoxi; alternativamente, um grupo n-propoxi; alternativamente, um grupo n-butoxi; alternativamente, um grupo iso-butoxi; alternativamente, um grupo n-hexoxi; ou alternativamente, um grupo n-octoxi. Em algumas modalidades, cada ariloxido do composto organoaluminio tem a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser independentemente um fenóxido ou um fenóxido substituído; alternativamente, um fenóxido; ou alternativamente, um fenóxido substituído.

Em uma modalidade, o composto organoalumínio que pode ser usado em qualquer aspecto ou modalidade desta divulgação pode compreender essencialmente um trialquilaluminio, um haleto dialquilaluminio, um dihaleto alquilaluminio, um alcoxida dialquilaluminio, um dialcoxida alquilaluminio, um hidreto dialquilaluminio, um dihidreto alquilaluminio, e suas combinações. Em outras modalidades o composto organoalumínio que pode ser usado em qualquer aspecto ou modalidade desta divulgação pode compreender essencialmente um trialquilaluminio, um haleto dialquilaluminio, um dihaleto alquilaluminio, e suas combinações; alternativamente, um trialquilaluminio; alternativamente, um haleto dialquilaluminio; alternativamente, um dihaleto alquilaluminio; alternativamente, um alcoxida dialquilaluminio; alternativamente, um dialcoxida alquilaluminio; alternativamente, um hidreto dialquilaluminio; ou alternativamente, um dihidreto alquilaluminio. Em outras modalidade, o composto organoaluminio que pode ser usado em qualquer aspecto ou modalidade desta divulgação pode compreender essencial um trialquilaluminio, um haleto alquilaluminio, ou suas combinações; alternativamente, um trialquilaluminio; ou alternativamente, um haleto alquilaluminio.

Em uma modalidade não restritiva, compostos úteis trialquilaluminio podem incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, ou suas misturas. Em algumas modalidades não-restritivas, compostos úteis de trialquilaluminio podem incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, tri-n-octilaluminio, ou suas misturas; alternativamente, trietilaluminio, tri-n-

butilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, ou suas misturas; alternativamente, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, ou suas misturas. Em ouras modalidades não restritivas compostos úteis de trialquilaluminio podem ser trimetilaluminio; alternativamente, trietilaluminio; alternativamente, tripropilaluminio; alternativamente, tri-n-butilaluminio; alternativamente, tri-isobutilaluminio; alternativamente, tri-n-hexilaluminio; ou alternativamente, tri-n-octilaluminio.

Em uma modalidade não restritiva, haletos úteis de alquilaluminio podem incluir cloreto dietilaluminio, brometo dietilaluminio, dicloreto etilaluminio, sesquicloreto etilaluminio, e suas misturas. Em algumas modalidades não-restritivas, haletos úteis de alquilaluminio podem incluir cloreto dietilaluminio, dicloreto etilaluminio, sesquicloreto etilaluminio, e suas misturas. Em outras modalidades não restritivas, haletos úteis de alquilaluminio podem ser cloreto dietilaluminio; alternativamente, brometo dietilaluminio; alternativamente, dicloreto etilaluminio; ou alternativamente, sesquicloreto etilaluminio.

Em um aspecto, a presente divulgação prevê a contatação do metaloceno com ao menos um composto organoaluminio e um monômero olefínico para formar uma mistura para contatar, antes de contatar é pré-contatada com suporte-ativador de óxido sólido para compor o catalisador ativo. Quando o sistema catalisador estiver preparado desta maneira, tipicamente embora não necessariamente, uma parcela do composto organoalumínio pode ser adicionada à mistura pré-contatada e uma outra porção do composto organoaluminio pode ser adicionada a mistura pós-contatada, que foi preparada quando a mistura pré-contatada pode ser contatada com o ativador do óxido sólido. Contudo,

todo o composto organoaluminio pode ser usado para preparar o sistema catalisador ou no passo de pré-contatação ou de pós-contatação. Alternativamente, todos os componentes do sistema catalisador podem ser contatados em um único passo.

Além disso, mais do que um composto organoaluminio pode ser usado, ou no passo de pré-contatação ou de pós-contatação. Quando um composto organoaluminio for adicionado em passos múltiplos as quantidades de composto organoaluminio aqui descritas incluem a quantidade dotal do comosto organoaluminio empregado nas duas misturas, ou seja, na pré-contatada e na pós-contatada, bem como qualquer composto organoaluminio adicional que foi acrescentado no reator de oligomerização. Por tantas quantidades totais de compostos organoaluminio são reveladas, não obstante se for usado um único composto organoaluminio ou mais do que um composto organoaluminio. Em um outro aspecto, o trietilaluminio (TEA) ou triisobutilaluminio são compostos de organoaluminios usados nesta divulgação. Em algumas modalidades, o composto organoaluminio pode trietilaluminio; ou alternativamente, triisobutilaluminio.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada onde o sistema catalisador emprega um sistema catalisador organoaluminio, o alumínio da taxa molar do composto organoaluminio em relação ao metal do metaloceno (Al:metal do metaloceno) pode ser superior a 0.1:1; alternativamente, superior a 1:1; ou alternativamente, superior a 10:1; ou alternativamente, superior a 50:1. Em algumas modalidades, onde o sistema catalisador emprega um composto organoaluminio o alumínio da taxa molar do composto organoaluminio em relação ao metal do metaloceno (Al:metal do metaloceno) pode variar de 0.1:1 a 100,000:1; alternativamente, pode variar de 1:1 a 10,000:1; alternativamente, pode variar de 10:1 a

1,000:1; ou alternativamente, pode variar de 50:1 a 500:1. Quando um metaloceno estiver contendo um metal específico (por exemplo, Zr) a taxa molar pode ser indicada como um Al: taxa molar de metal especifica (por exemplo, Al:Zr taxa molar).

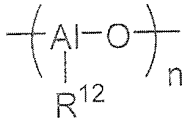
Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada onde o sistema catalisador emprega um composto organoaluminio, a taxa molar das ligas de alumínio-carbono do composto organoaluminio em relação ao metal do metaloceno (Al-C ligas: metal do metaloceno) pode ser superior a 0.1:1; alternativamente, superior a 1:1; ou alternativamente, superior a 10:1; ou alternativamente, superior a 50:1. Em algumas modalidades, onde o sistema catalisador emprega um composto organoaluminio a taxa molar das ligas de alumínio-carbono ou o composto organoaluminio em relação ao metal do metaloceno (Al-C: ligas metal do metaloceno) pode variar de 0.1:1 a 100,000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10,000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1,000:1; ou alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Quando um metaloceno estiver contendo um metal específico (por exemplo, Zr) a taxa molar pode ser indicada como um sendo uma taxa de metal específico: Al-C ligas: (por exemplo, taxa molar Al-C:Zr).

Aluminoxanas

Em um aspecto, esta descrição abrange um sistema catalisador que compreende ao menos um metaloceno e ao menos um ativador. A divulgação também compreende um método para um processo de oligomerização que compreende (ou um método para produzir um PAO compreendendo o passo de) contatar um monômero alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo um metaloceno. Segundo uma modalidade, o sistema catalisador

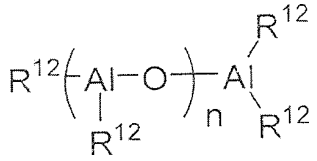
pode também compreender um ativador. Geralmente as aluminoxanas são mencionadas alternativamente como poli (óxidos de alumínio hidrocarbila), organoaluminoxanas ou aluminoxanas em um outro aspecto de qualquer modalidade aqui oferecida, o sistema catalisador pode compreender, ou em combinação com óxido sólido quimicamente tratado e/ou qualquer outro ativador ou isoladamente, ao menos um composto aluminoxano. Aluminoxana são aqui descritas e podem ser utilizadas sem restrição em combinação com os óxidos sólidos quimicamente tratados; ou alternativamente, com um óxido sólido quimicamente tratado e outro ativador. Em algumas modalidades, o sistema catalisador pode compreender um metaloceno, um primeiro ativador que compreende um óxido sólido quimicamente tratado e um segundo ativador que compreende uma aluminoxana.

Compostos alumoxana que podem ser usadas no sistema catalisador desta descrição inclui, porém, sem restrição, compostos oligoméricos. Os compostos aluminoxano e oligoméricos podem compreender estrutura lineares, cíclicas, ou estruturas de gaiola, ou uma mistura de todas três. Aluminoxanas oligoméricas sejam compostos oligoméricos ou poligoméricos, têm a fórmula unitária repetida:



; onde

R^{12} é um grupo alquila linear ou ramificado. Aluminoxanas lineares com a fórmula:



; onde

R^{12} é um grupo alquila linear ou ramificado, também são cobertos por esta divulgação. Grupos alquila para compostos organoaluminio com a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ foram aqui independentemente descritos e estes grupos alquila podem ser usados, sem restrição, para descrever adicionalmente as aluminoxanas da fórmula I. Geralmente, n das aluminoxanas podem ser ou podem ter uma média superior a 1, ou alternativamente, superior a 2. Em uma modalidade, n pode variar, ou ter uma média com a faixa de 2 a 15; ou alternativamente, de 3 a 10.

Aluminoxanas também podem ter a estrutura de gaiola da fórmula $R^t_{5m+\alpha}R^b_{m-\alpha}Al_{4m}O_{3m}$, onde m é 3 ou 4 e α é = $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$; onde $n_{Al(3)}$ é de três átomos alumínio coordenados, $n_{O(2)}$ é o número de dois átomos oxigênio coordenados, $n_{O(4)}$ é o número de 4 átomos oxigênios coordenados, R^t representa um grupo alquila terminal e R^b representa um grupo alquila em formação de ponte; onde R é uma alquila linear ou ramificada, tendo de 1 a 10 átomos carbono. Grupos alquila para compostos organoaluminio da formula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ foram independentemente aqui descritos e estes grupos alquila podem ser usados sem limitação pra descreverem adicionalmente as aluminoxanas com a estrutura de gaiola da fórmula $R^t_{5m+\alpha}R^b_{m-\alpha}Al_{4m}O_{3m}$.

Em uma modalidade não restritiva, aluminoxanas úteis podem incluir metilaluminoxana (MAO), etilaluminoxana, metilaluminoxana modificada (MMAO), n-propilaluminoxana, iso-propilaluminoxana, n-butilaluminoxana, sec-butilaluminoxana, iso-butilaluminoxana, t-butil aluminoxana, 1-pentilaluminoxana, 2-pentilaluminoxana, 3-pentilaluminoxana, iso-pentilaluminoxana, neopentilaluminoxana, ou suas misturas. Em algumas modalidades não restritivas, aluminoxanas úteis podem incluir

metilaluminoxana (MAO), metilaluminoxana modificada (MMAO), isobutil aluminoxana, t-butil aluminoxana, ou suas misturas. Em outras modalidades não restritivas, aluminoxanas úteis podem ser metilaluminoxana (MAO); alternativamente, etilaluminoxana; alternativamente, modificada metilaluminoxana (MMAO); alternativamente, n-propilaluminoxana; alternativamente, iso-propilaluminoxana; alternativamente, n-butilaluminoxana; alternativamente, sec-butilaluminoxana; alternativamente, iso-butilaluminoxana; alternativamente, t-butil aluminoxana; alternativamente, 1-pentilaluminoxana; alternativamente, 2-pentilaluminoxana; alternativamente, 3-pentilaluminoxana; alternativamente, iso-pentilaluminoxana; ou alternativamente, neopentilaluminoxana.

Embora organoaluminio com diferentes tipos de grupos "R" tais como R^{12} sejam cobertas pela presente divulgação, metilaluminoxana (MAO), etil aluminoxa, ou isobutil aluminoxana podem ser utilizadas como ativadores aluminoxana empregados nos sistemas catalisadores desta divulgação. Essas aluminoxanas são preparadas a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio, ou triisobutilaluminio, respectivamente, e são as vezes chamados como poli(óxido etil alumínio), e poli(óxido isobutil alumínio), respectivamente. Também está incluído no escopo da divulgação usar uma aluminoxana em combinação com um trialquilaluminio tal como descrito na patente norte-americana n° 4,794,096, aqui integrada por referência na sua totalidade.

A presente divulgação contempla muitos valores de n nas fórmulas aluminoxanas $(-Al(R^{12})O-)_n$ e $R^{12}(-Al(R^{12})O-)_nAl(R^{12})_2$, e preferivelmente n é ao menos cerca de 3. Contudo, dependendo de como o organoaluminoxana é preparado, armazenado e usado, o valor de n pode ser variável dentro de

uma simples amostra de aluminoxana e tal combinação de organoaluminoxanas estão compreendidos nos métodos e composições da presente divulgação.

Ao preparar o sistema catalisador

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada onde o sistema catalisador emprega um sistema catalisador organoaluminio, o alumínio da taxa molar do composto organoaluminio em relação ao metal do metaloceno (Al:metal do metaloceno) pode ser superior a 0.1:1; alternativamente, superior a 1:1; ou alternativamente, superior a 10:1; ou alternativamente, superior a 50:1. Em algumas modalidades, onde o sistema catalisador emprega um composto organoaluminio o alumínio da taxa molar do composto organoaluminio em relação ao metal do metaloceno (Al:metal do metaloceno) pode variar de 0.1:1 a 100,000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10,000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1,000:1; ou alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Quando um metaloceno estiver contendo um metal específico (por exemplo, Zr) a taxa molar pode ser indicada como um Al: taxa molar de metal específica (por exemplo, Al:Zr taxa molar).

Em outro aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada onde o sistema inclui uma aluminoxana, a taxa molar do alumínio no aluminoxana em relação ao metal do metaloceno (Al: metal do metaloceno) no sistema catalisador pode ser superior a 0.1:1; alternativamente, superior a 1:1; ou alternativamente, superior a 10:1; ou alternativamente, superior a 50:1. Em uma modalidade, a taxa molar do alumínio no aluminoxano em relação ao metal do metaloceno (Al: metal do metaloceno) no sistema catalisador pode variar de 0.1:1 a 100,000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10,000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1,000:1; ou alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Quando o metaloceno contiver metal específico (Zr)

a taxa pode ser expressa como uma taxa de metal Al: específica (por exemplo, taxa molar Al: Zr). Em um aspecto a quantidade de aluminoxana adicionada a uma zona de oligomerização pode ser uma quantidade dentro de uma faixa de 0,01 mg / L a 1000 mg / L; alternativamente, de 0,1 mg / L a 100 mg / L, ou alternativamente, de 1 mg / L a 50 mg / L.

Organoaluminoxanas podem ser preparadas por vários procedimentos que são bem conhecidos nesta técnica. Exemplos de preparados de organoaluminoxanas são reveladas nas patentes norte-americana n° 3,242,099 e 4,808,561, cada qual aqui incorporada por referência na sua totalidade. Um exemplo de como uma aluminoxana pode ser preparada é como segue. Água dissolvida em um solvente orgânico inerte pode ser reacionada com um composto aluminioalquila como AlR_3 para formar o composto organoaluminoxana desejado. Embora não pretendendo ficar restrito a esta declaração acredita-se que este método sintético pode prover uma mistura, tanto de espécies aluminoxanas lineares e cíclicas $(R\text{-}Al\text{-}O)_n$ ambas cobertas por esta divulgação. Alternativamente, organoaluminoxanas podem ser preparadas reagindo um composto de alumínio alquila como AlR_3 com um sal hidratado, como sulfato de cobre hidratada em um solvente orgânico inerte.

Os outros componentes do catalisador podem ser contatados com aluminoxanas em um solvente que é substancialmente inerte aos reagente, intermediários e produtos da fase de ativação podem ser usados. O sistema catalisador formado desta maneira poderá ser reunido por métodos conhecidos aos especialistas, incluindo, porém não limitado à filtração ou o sistema catalisador pode ser introduzido no reator de oligomerização sem ser isolado.

Compostos Organozinco

Conforme revelado, um aspecto desta divulgação provê o método de oligomerização que compreende (um método para produzir um PAO compreendendo o passo de) contatar um monômero alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo o metaloceno. Em uma modalidade, o sistema catalisador pode também compreender um ativador. Em qualquer modalidade aqui revelada o sistema catalisador também pode compreender um ativador, compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado com ânion retirante de elétron. Em outro aspecto de qualquer modalidade aqui oferecida, o sistema catalisador pode compreender ou em combinação com o óxido sólido quimicamente tratado e/ou qualquer outro ativador (es) ou isoladamente, ao menos um composto organozinco. Em algumas modalidades, o sistema catalisador pode compreender ou consistir essencialmente de um metaloceno e um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado e um segundo ativador compreendendo um composto organozinco. Em um aspecto, os compostos organozinco que podem ser usados no sistema catalisador desta revelação incluem, porém, não estão restritos, a compostos tendo a fórmula:

$Zn(X^{12})_p(X^{13})_{2-p}$.

Em uma modalidade, cada X^{12} pode ser independentemente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{10}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_5. Em uma modalidade, cada X^{13} pode ser independentemente um haleto, um hidreto, ou um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{20}; alternativamente, a haleto, a hidreto, ou grupo hidrocarboxida C_1 a C_{10}; alternativamente, a

haleto, a hidreto, ou grupo ariloxido C_6 a C_{20}; alternativamente, a haleto, a hidreto, ou grupo ariloxido C_6 a C_{10}; alternativamente, a haleto, a hidreto, ou grupo alcoxido C_1 a C_{20}; alternativamente, a haleto, a hidreto, ou grupo alcoxido C_1 a C_{10}; alternativamente, um haleto, um hidreto; ou grupo alcoxido C_1 a C_5; alternativamente, um haleto; alternativamente, um hidreto; alternativamente, um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo ariloxido C_6 a C_{20}; alternativamente, um grupo ariloxido C_6 a C_{10}; alternativamente, um grupo alcoxido C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo alcoxido C_1 a C_{10}; alternativamente, grupo alcoxido C_1 a C_5. Em uma modalidade, p pode ser o número (inteiro ou diferente) de 1 a 2, inclusive; alternativamente, 1; ou alternativamente, 2. Grupos alquila, grupos arila, grupos alcoxido, grupos ariloxido, e haletos foram aqui independentemente descritos como grupo potencial para X^{10} e X^{11} do composto organoaluminio, tendo a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ e esses grupos alquila, grupos arila, grupos alcoxido, grupos ariloxido, e haletos podem ser utilizados sem limitação para descreverem os compostos organozinco, tendo a fórmula $Zn(X^{12})_p(X^{13})_{2-p}$ que podem ser usados nos aspectos e modalidades descritos nesta divulgação.

Em outro aspecto e em qualquer modalidade da descrição, compostos organozincos úteis podem compreender, consistir essencialmente, ou consistir de, dimetilzinco, dietilzinco, dipropilzinco, dibutilzinco, dineopentilzinco, di(trimetilsililmetil)zinco, e quaisquer combinações; alternativamente, dimetilzinco; alternativamente, dietilzinco; alternativamente, dipropilzinco; alternativamente, dibutilzinco; alternativamente, dineopentilzinco; ou alternativamente, di(trimetilsililmetil)zinco.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, onde o sistema catalisador utiliza um composto organozinco, a taxa molar do composto organozinco em relação ao metal integrante do metaloceno (Zn: metal do metaloceno) pode ser superior a 0.1:1; alternativamente, superior a 1:1; ou alternativamente, superior a 10:1; ou alternativamente, superior a 50:1. Em algumas modalidades, onde o sistema catalisador recorre a um composto organozinco, a taxa molar do composto organozinco em relação ao metal do metaloceno (Zn: metal do metaloceno) pode variar na faixa de 0.1:1 a 100,000:1; alternativamente, variar de 1:1 a 10,000:1; alternativamente, variar de 10:1 a 1,000:1; ou alternativamente, variar de 50:1 a 500:1. Quando o metaloceno contiver metal específico (por exemplo, Zr) a taxa pode ser expressa como uma taxa de metal Zn: específica (por exemplo, taxa molar Zn: Zr).

Compostos organomagnesio

Outro aspecto da presente divulgação prove um método de oligomerização que compreende (ou um método para produzir um PAO compreendendo o passo de) contatar o monômero alfa olefina e um sistema catalisador compreendendo o metaloceno. Em uma modalidade, o sistema catalisador pode também compreender um ativador. Em qualquer modalidade aqui estipulada, o ativador pode compreender um óxido sólido quimicamente tratado com um anion elétron retirante. Em outro aspecto de qualquer modalidade aqui apresentada, o sistema catalisador pode compreender, ou em conjunção com o óxido sólido quimicamente tratado e/ou com quaisquer outro ativador (es) ou isoladamente, ao menos um composto organomagnesio. Em algumas modalidades, o sistema catalisador pode também compreender um ativador. Em qualquer modalidade aqui oferecida, o ativador pode compreender

um óxido sólido quimicamente tratado com um ânion elétron-retirante. Em outro aspecto, de qualquer modalidade aqui oferecida, o sistema catalisador pode compreender, ou em combinação com o óxido sólido quimicamente tratado e/ou quaisquer outros ativadores ou isoladamente, ao menos um composto organomagnesio. Em algumas modalidades o sistema catalisador pode compreender e consistir essencialmente de metaloceno, um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado e um segundo ativador compreendendo um composto organomagnesio. Em um aspecto, os compostos organomagnesio que podem ser usados no sistema catalisador desta descrição inclui, porém, sem limitação, compostos com a fórmula

$$Mg(X^{17})_q(X^{18})_{2-q}.$$

Em uma modalidade, cada X^{17} pode ser independentemente um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{10}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_5. Em uma modalidade, cada X^{18} pode ser independentemente um haleto, um hidreto, ou um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{20}; alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupohidrocarboxida C_1 a C_{10}; alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo ariloxida C_6 a C_{20}; alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo ariloxida C_6 a C_{10}; alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo alcoxida C_1 a C_{20}; alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo alcoxida C_1 a C_{10}; alternativamente, um haleto, um hidreto, ou um grupo alcoxida C_1 a C_5; alternativamente, um haleto; alternativamente, um hidreto; alternativamente, um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{20}; alternativamente, ou um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{10};

alternativamente, um grupo ariloxida C_6 a C_{20}; alternativamente, um grupo ariloxida C_6 a C_{10}; alternativamente, um grupo alcoxida C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo alcoxida C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo alcoxida C_1 a C_5. Em uma modalidade, que q pode ser um número (inteiro ou diferente) de 1 a 2, inclusive; alternativamente, 1; ou alternativamente, 2. Grupos alquila, grupos arila, grupos alcoxida, grupos ariloxida, e haletos foram aqui independentemente descritos como grupos com potencial para X^{10} e X^{11} do composto organoaluminio, tendo a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ e esses grupos alquila, grupos arila, grupos alcoxido, grupos ariloxido, e haletos podem ser utilizados sem limitação para descrever os compostos organomagnesios com a fórmula $Mg(X^{17})_q(X^{18})_{2-q}$ que podem ser usados nos aspectos e modalidades descritos nessa descrição. Como um exemplo, o composto organomagnesio pode incluir ou pode ser selecionado entre compostos de magnésio de hidrocarbila, reagentes Grignard, e semelhantes compostos tais como compostos alquil alcoximagnésio.

Em outro aspecto, e em qualquer modalidade desta divulgação, compostos magnésio úteis podem compreender e consistir essencialmente de dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, dineopentilmagnesio, di(trimetilsililmetil)magnesio, cloreto de metilmagnesio, cloreto de etilmagnesio, cloreto de propilmagnesio, cloreto de butilmagnesio, cloreto deneopentilmagnesio, cloreto de trimetilsililmetilmagnesio, brometo de metilmagnesio, brometo de etilmagnesio, brometo de propilmagnesio, brometo de butilmagnesio, brometo de neopentilmagnesio, brometo de trimetilsililmetilmagnesio, iodeto de metilmagnesio, iodeto de etilmagnesio, iodeto de propilmagnesio, iodeto de butilmagnesio, iodeto de neopentilmagnesio, iodeto de trimetilsililmetilmagnesio, etoxido de metilmagnesio, etoxido

de etilmagnesio, etoxido de propilmagnesio, etoxido de butilmagnesio, etoxido de neopentilmagnesio, etoxido de trimetilsililmetilmagnesio, propoxido de metilmagnesio, propoxido de etilmagnesio, propoxido de propilmagnesio, propoxido de butilmagnesio, neopentilmagnesio propoxido, trimetilsililmetilmagnesio propoxido, fenoxido de metilmagnesio, fenoxido de etilmagnesio, fenoxido de propilmagnesio, fenoxido de butilmagnesio, fenoxido de neopentilmagnesio, trimetilsililmetilmagnesio fenoxido, e suas combinações; alternativamente, dimetilmagnesio; alternativamente, dietilmagnesio; alternativamente, dipropilmagnesio; alternativamente, dibutilmagnesio; alternativamente, dineopentilmagnesio; alternativamente, di(trimetilsililmetil)magnesio; alternativamente, cloreto de metilmagnesio; alternativamente, cloreto de etilmagnesio; alternativamente, cloreto de propilmagnesio; alternativamente, cloreto de butilmagnesio; alternativamente, cloreto de neopentilmagnesio; alternativamente, cloreto de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, brometo de metilmagnesio; alternativamente, brometo de etilmagnesio; alternativamente, brometo de propilmagnesio; alternativamente, brometo de butilmagnesio; alternativamente, brometo de neopentilmagnesio; alternativamente, brometo de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, iodeto de metilmagnesio; alternativamente, iodeto de etilmagnesio; alternativamente, iodeto de propilmagnesio; alternativamente, iodeto de butilmagnesio; alternativamente, iodeto de neopentilmagnesio; alternativamente, iodeto de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, etoxido de metilmagnesio; alternativamente, etoxido de etilmagnesio; alternativamente, etoxido de propilmagnesio; alternativamente, etoxido de butilmagnesio; alternativamente, etoxido de

neopentilmagnesio; alternativamente, etoxido de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, metilmagnesio propoxido; alternativamente, propoxido de etilmagnesio; alternativamente, propoxido de propilmagnesio; alternativamente, propoxido de butilmagnesio; alternativamente, propoxido de neopentilmagnesio; alternativamente, propoxido de trimetilsililmetilmagnesio; alternativamente, fenoxido de metilmagnesio; alternativamente, fenoxido de etilmagnesio; alternativamente, fenoxido de propilmagnesio; alternativamente, fenoxido de butilmagnesio; alternativamente, fenoxido de neopentilmagnesio; ou alternativamente, fenoxido de trimetilsililmetilmagnesio.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, onde o sistema catalisador emprega um composto organomagnesio, a taxa molar do composto organomagnesio em relação ao metal do metaloceno (Zn: metal do metaloceno) pode ser superior a 0.1:1; alternativamente, superior a 1:1; ou alternativamente, superior a 10:1; ou alternativamente, superior a 50:1. Em algumas modalidades, onde o sistema catalisador emprega um composto organomagnesio, a taxa molar do composto organomagnesio em relação ao metal do metaloceno (Zn: metal do metaloceno) pode variar na faixa de 0.1:1 a 100,000:1; alternativamente, pode variar de 1:1 a 10,000:1; alternativamente, pode variar de 10:1 a 1,000:1; ou alternativamente, pode variar de 50:1 a 500:1. Quando o metaloceno contiver metal específico (por exemplo, Zr) a taxa pode ser expressa como um Mg: taxa de metal específica (por exemplo, taxa molar Mg: Zr).

Compostos Organoboro

Outro aspecto da presente divulgação prevê o método de oligomerização que compreende (o método de produzir um PAO que

compreende o passo de) contatação de um monômero alfa olefina e um sistema catalisador, abrangendo um metaloceno. Em uma modalidade, o sistema catalisador também pode compreender um ativador. Em uma modalidade aqui oferecida, o ativador pode compreender um óxido sólido, quimicamente tratado com um anion elétron retirante. Em outro aspecto, de qualquer modalidade aqui indicada, o sistema catalisador pode compreender, ou em combinação com o óxido sólido quimicamente tratado e/ou quaisquer outros ativadores ou isoladamente, ao menos um composto organoboro. Em algumas modalidades, o sistema catalisador pode compreender ou consistir essencialmente um metaloceno, um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado, e um segundo ativador compreendendo um composto organoboro.

Em um aspecto, compostos organoboro que podem ser usados no sistema catalisador desta descrição são variados. Em um aspecto os compostos organoboro desta descrição podem compreender um fluororganoboro, um composto fluorganoboro, um composto fluororganoborato ou uma combinação destes; alternativamente, um composto fluororganoboro; ou alternativamente, um composto fluororganoborato. Qualquer composto fluororganoboro ou fluororganoborato conhecido na técnica pode ser utilizado. O termo composto fluororganoboro tem seu significado habitual no sentido de se referir a compostos neutros da fórmula BY_3. O termo composto fluororganoborato também tem o seu significado habitual referindo-se a sis monoamionicos de um composto fluororganoboro com a fórmula $[cation]^+[BY_4]^-$, onde Y representa um grupo orgânico fluorinado. Para conveniência, compostos fluororganoboro e compostos fluororganoborato são tipicamente mencionados coletivamente como sendo composto

organoboro ou por qualquer dos nomes conforme o contexto o exija.

Em uma modalidade, os compostos fluororganoboratos que podem ser usados como ativadores na presente descrição incluem, porém, sem restrições, boratos arila fluorinado tais como, borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil), borato trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil), borato litio tetrakis(pentafluorofenil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], borato trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], e suas misturas; alternativamente, borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil); alternativamente, borato trifenilcarbenio tetrakis (pentafluorofenil); alternativamente, borato lítio tetrakis(pentafluorofenil); alternativamente, borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]; ou alternativamente, borato trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]. Exemplos de compostos fluororganoboros que podem ser usados como ativadores na presente divulgação incluem, porém, sem restrições, boro tris(pentafluorofenil), boro tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil], e suas misturas.

Embora não pretendendo ficar restrito pela seguinte teoria esses compostos fluororganoborato e fluororganoboro e compostos correlatos que se presume compõem ânions "de coordenação fraca" quando combinados com os compostos organometálico conforme revelado na patente norte-americana 5,919,983 que é aqui integrada por referência na sua totalidade.

De uma maneira geral, qualquer volume de composto organoboro pode ser empregado nesta divulgação. Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada a taxa molar do composto organoboro no metaloceno pode ser de 0.001:1 a 100,000:1. Alternativamente, e em qualquer modalidade de taca molar do

composto organoboro em relação ao metaloceno pode ser de 0.01:1 a 10,000:1; alternativamente, de 0.1:1 a 100:1, alternativamente, de 0.5:1 a 10:1; ou alternativamente, de 0.2:1 a 5:1. Tipicamente, a quantidade de fluororganoboro ou de composto fluororganoborato, usado como ativador para os metalocenos, pode estar em uma faixa de 0.5 moles a 10 moles de composto organoboro por total de moles de compostos de metalocenos empregados. Em um aspecto, o volume de composto fluororganoboro ou fluororganoborato empregado como ativador para o metaloceno está em uma faixa de 0.8 moles a 5 moles de composto organoboro por moles totais de um composto metaloceno.

Compostos iônicos ionizantes

Em outro aspecto desta revelação para o método de oligomerização que compreende (o método de produzir um PAO que compreende o passo de) contatação de um monômero alfa olefina e um sistema catalisador, abrangendo um metaloceno. Em uma modalidade, o sistema catalisador também pode compreender um ativador. Em uma modalidade aqui oferecida, o ativador pode compreender um óxido sólido, quimicamente tratado com um anion elétron retirante. Em outro aspecto, de qualquer modalidade aqui indicada, o sistema catalisador pode compreender, ou em combinação com o óxido sólido quimicamente tratado e/ou quaisquer outros ativadores ou isoladamente, ao menos um composto iônico ionizante. Em algumas modalidades, o sistema catalisador pode compreender essencialmente um metaloceno, um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado, e um segundo ativador compreendendo um composto iônico ionizante. Exemplos de compostos iônicos ionizantes são revelados nas patentes norte-americanas 5,576,259 e 5,807,938, cada qual aqui incorporada por referencia na sua totalidade.

Um composto iônico ionizante é um composto iônico que pode funcionar para melhorar a atividade do sistema catalisador. Embora não ligado à teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante pode ser capaz de reagir com o composto metaloceno e converte-lo em um composto metaloceno catiônico sou em um composto metaloceno que pode ser um cátion incipiente. Novamente, enquanto não pretendemos ficar vinculados à teoria, acredita que o composto iônico ionizante pode funcionar como composto ionizante por extrair pelo menos parcialmente um ligante aniônica, possivelmente um ligante do grupo II (não-η^5-alcadienila) do metaloceno. Contudo, o composto iônico ionizante é um ativador independente e ioniza o metaloceno, abstraindo um ligante do grupo II em uma maneira a compor um par de íons enfraquecendo o ligante metal-grupo II ligado ao metaloceno, coordenando simplesmente para um ligante grupo II ou quaisquer outros mecanismos pelos quais os mecanismos podem ter lugar. Além disso, não é necessário que o composto iônico ionizante ative apenas os metalocenos. A função ativadora do composto iônico ionizante pode ser evidente na atividade estimulada pelo sistema catalisador como um todo em comparação com o sistema catalisador que não compreende qualquer composto iônico ionizante. Também não é necessário que o composto iônico ionizante ative diferente metalocenos na mesma extensão.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, o composto iônico ionizante pode ter a fórmula:

$[Q]^+[M^4Z_4]^-$.

Em uma modalidade, Q pode ser $[NR^AR^BR^CR^D]^+$, $[CR^ER^FR^G]^+$, $[C_7H_7]^+$, Li^+, Na^+, ou K^+; alternativamente, $[NR^AR^BR^CR^D]^+$; alternativamente, $[CR^ER^FR^G]^+$; alternativamente, $[C_7H_7]^+$; alternativamente, Li^+, Na^+, ou K^+; alternativamente, Li^+; alternativamente, Na^+; ou alternativamente, K^+. Em uma

modalidade, R^A, R^B, e R^C cada qual, pode ser independentemente um hidrogênio, e um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio e um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, hidrogênio e um grupo hidrocarbila C_1 a C_5; alternativamente, hidrogênio e um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio e um grupo arila C_6 a C_{15}; alternativamente, hidrogênio e um grupo arila C_6 a C_{10}; alternativamente, hidrogênio e um grupo alquila C_1 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio e grupo alquila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, hidrogênio e um grupo alquila C_1 a C_5; alternativamente, hidrogênio; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, a um grupo hidrocarbila C_1 a C_5; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{15}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{10}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_5. Em uma modalidade, R^D é selecionado de hidrogênio, haleto, e um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, e um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, e um grupo hidrocarbila; C_1 a C_5 alternativamente, hidrogênio, um haleto, e um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, e um grupo arila C_6 a C_{15}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, e um grupo arila C_6 a C_{10}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, e um grupo alquila C_1 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, e um grupo alquila; C_1 a C_{10} ou alternativamente, hidrogênio, um haleto, e alquila C_1 a C_5; alternativamente, hidrogênio; alternativamente, um haleto; alternativamente, e um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, um grupo hidrocarbila

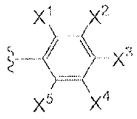
C_1 a C_5; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, grupo arila C_6 a C_{15}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{10}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{10}; ou alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_5. Em uma modalidade, R^E, R^F, e R^G são cada qual selecionados independentemente de hidrogênio, um haleto, e um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio, haleto, e um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, hidrogênio, haleto, e um grupo hidrocarbila C_1 a C_5; alternativamente, hidrogênio, um haleto, e um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio, haleto, e um grupo arila C_6 a C_{15}; ou alternativamente, hidrogênio, haleto, e um grupo arila C_6 a C_{10}; alternativamente, hidrogênio; alternativamente, um haleto; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20}; alternativamente, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10}; alternativamente, grupo hidrocarbila C_1 a C_5; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{20}; alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{15}; ou alternativamente, um grupo arila C_6 a C_{10}. Grupos alquila, grupos arila, e haletos foram descritos independentemente aqui como grupo potencial para X^{10} e X^{11} do composto organoaluminio tendo a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ e esses grupos alquila, grupos arila, e haletos podem ser usados sem limitação para descrever o composto iônico ionizante tendo a fórmula $[NR^AR^BR^CR^D]^+$ ou $[CR^ER^FR^G]^+$ que pode ser usada nos aspectos e modalidades aqui descritas.

Em algumas modalidades, Q pode ser um trialquil amonio ou um dialquilarilamonio (por exemplo, dimetil anilinio); alternativamente, trifenilcarbenio ou substituído trifenilcarbenio; alternativamente, tropilio ou um tropilio substituído; alternativamente, um trialquilamonio; alternativamente, a dialquilarilamonio (por exemplo, dimetil

anilinio) alternativamente, a trifenilcarbenio; ou alternativamente, tropilio. Em outras modalidades, Q pode ser tri(n-butil)amonio, *N,N*-dimetilanilinio, trifenilcarbenio, tropilio, litio, sodio, e potassio; alternativamente, tri(n-butil)amonio e *N,N*-dimetilanilinio; alternativamente, trifenilcarbenio, tropilio; ou alternativamente, lítio, sódio e potássio. Em uma modalidade, M^4 pode ser B ou Al; alternativamente, B; ou alternativamente, Al. Em uma modalidade, Z pode ser haleto ou

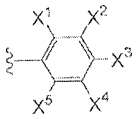


; alternativamente, haleto;

ou alternativamente, 

Em uma modalidade, X^1, X^2, X^3, X^4, e X^5 pode ser independentemente hidrogênio, um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{20} ou um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{20} (também denominado grupo hidrocarboxi); alternativamente, hidrogênio, um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10} ou um grupo hidrocarboxida C_1 a C_{10}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, um grupo arila C_6 a C_{20} ou grupo ariloxida C_6 a C_{20}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, um grupo arila C_6 a C_{10}, ou um grupo ariloxida C_6 a C_{10}; alternativamente, hidrogênio, um haleto, um grupo alquila C_1 a C_{20} ou um grupo alcoxida C_1 a C_{20} (também denominado grupo alcoxi); alternativamente, hidrogênio, um haleto, um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou um grupo alcoxida C_1 a C_{10}; ou alternativamente, hidrogênio, um haleto, um grupo alquila C_1 a C_5 ou um grupo alcoxida C_1 a C_5. Grupo alquila, grupo arila, grupo alcoxida,

grupo ariloxida e haletos foram aqui independentemente descritos como grupo potencial para X^{10} e X^{11} do composto organoaluminio tendo a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ e esses grupos alquila, grupos arila, grupos alcoxida, grupos ariloxida e haletos podem ser utilizados sem limitação como X^1, X^2, X^3, X^4, e X^5. Em algumas modalidades,



pode ser fenil, p-tolil, m-tolil, 2,4-dimetilfenil, 3,5-dimetilfenil, pentafluorofenil, e 3,5-bis(trifluorometil)fenil; alternativamente, fenil; alternativamente, p-tolil; alternativamente, m-tolil; alternativamente, 2,4-dimetilfenil; alternativamente, 3,5-dimetilfenil; alternativamente, pentafluorofenil; ou alternativamente, 3,5-bis(trifluorometil)fenil.

Exemplos de compostos iônicos ionizantes incluem, porém sem limitação, os seguintes compostos: borato tri(n-butil)amonio tetrakis(p-tolil), borato tri(n-butil)amonio tetrakis(m-tolil), borato tri(n-butil)amonio tetrakis(2,4-dimetilfenil), borato tri(n-butil)amonio tetrakis(3,5-dimetilfenil), borato tri(n-butil)amonio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], borato tri(n-butil)amonio tetrakis (pentafluorofenil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(p-tolil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(m-tolil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(2,4-dimetilfenil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(3,5-dimetilfenil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], ou borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil); alternativamente, borato trifenilcarbenio tetrakis(p-tolil), borato trifenilcarbenio tetrakis(m-tolil), borato trifenilcarbenio tetrakis(2,4-dimetilfenil), borato

trifenilcarbenio tetrakis(3,5-dimetilfenil), borato trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], ou borato trifenilcarbenio tetrakis(pentafluorofenil); alternativamente, borato tropilio tetrakis(p-tolil), borato tropilio tetrakis(m-tolil), borato tropilio tetrakis(2,4-dimetilfenil), borato tropilio tetrakis(3,5-dimetilfenil), borato tropilio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], ou borato tropilio tetrakis(pentafluorofenil); alternativamente, borato litio tetrakis(pentafluorofenil), borato litio tetrakis(fenil), borato litio tetrakis(p-tolil), borato litio tetrakis(m-tolil), borato litio tetrakis(2,4-dimetilfenil), borato litio tetrakis(3,5-dimetilfenil), ou litio tetrafluoroborato; alternativamente, borato sodio tetrakis(pentafluorofenil), borato sodio tetrakis(fenil), borato sodio tetrakis(p-tolil), borato sodio tetrakis(m-tolil), borato sodio tetrakis(2,4-dimetilfenil), borato sodio tetrakis(3,5-dimetilfenil), ou sodio tetrafluoroborato; alternativamente, borato potassio tetrakis(pentafluorofenil), borato potassio tetrakis(fenil), borato potassio tetrakis(p-tolil), borato potassio tetrakis(m-tolil), borato potassio tetrakis(2,4-dimetilfenil), borato potassio tetrakis(3,5-dimetilfenil), ou potassio tetrafluoroborato; alternativamente, tri(n-butil)amonio tetrakis(p-tolil)aluminato, tri(n-butil)amonio tetrakis(m-tolil)aluminato, tri(n-butil)amonio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, tri(n-butil)amonio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(p-tolil)aluminato, *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(m-tolil)aluminato, *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(3,5-dimetilfenil) aluminato, ou *N,N*-dimetilanilinio tetrakis

(pentafluorofenil)aluminato; alternativamente, trifenilcarbenio tetrakis(p-tolil)aluminato, trifenilcarbenio tetrakis(m-tolil)aluminato, trifenilcarbenio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, trifenilcarbenio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, ou trifenilcarbenio tetrakis-(pentafluorofenil)aluminato; alternativamente, tropilio tetrakis(p-tolil)aluminato, tropilio tetrakis(m-tolil)aluminato, tropilio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, tropilio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, ou tropilio tetrakis(pentafluoro-fenil)aluminato; alternativamente, litio tetrakis-(pentafluorofenil)aluminato, litio tetrakis(fenil)aluminato, litio tetrakis(p-tolil)aluminato, litio tetrakis(m-tolil)aluminato, litio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, litio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, ou litio tetrafluoroaluminato; alternativamente, sodio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, sodio tetrakis(fenil)aluminato, sodio tetrakis(p-tolil)aluminato, sodio tetrakis(m-tolil)aluminato, sodio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, sodio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, ou sodio tetrafluoroaluminato; ou alternativamente, potassio tetrakis(pentafluorofenil) aluminato, potassio tetrakis(fenil)aluminato, potassio tetrakis(p-tolil)aluminato, potassio tetrakis(m-tolil)-aluminato, potassio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, potassio tetrakis (3,5-dimetilfenil)aluminato, potassio tetrafluoroaluminato. Em algumas modalidades, o composto iônico ionizante pode ser borato tri(n-butil)amonio tetrakis(3,5-dimetilfenil), borato tri(n-butil)amonio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], tri(n-butil)amonio borato tetrakis(pentafluorofenil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(p-tolil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(m-

tolil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil), borato trifenilcarbenio tetrakis(p-tolil), borato trifenilcarbenio tetrakis(m-tolil), borato trifenilcarbenio tetrakis(2,4-dimetilfenil), borato trifenilcarbenio tetrakis(3,5-dimetilfenil), borato trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], litio tetrakis(p-tolil)aluminato, litio tetrakis(m-tolil)aluminato, litio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, ou litio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato.

Alternativamente, e em algumas modalidades, o composto iônico ionizante pode ser borato tri(n-butil)amonio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], borato tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil), borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil), borato trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil], litio tetrakis(p-tolil)aluminato, ou litio tetrakis(m-tolil)aluminato; alternativamente, borato tri(n-butil)amonio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]; alternativamente, borato tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil); alternativamente, borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]; alternativamente, borato *N,N*-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil); alternativamente, borato trifenilcarbenio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]; alternativamente, lítio tetrakis(p-tolil)aluminato; ou alternativamente, lítio tetrakis(m-tolil)aluminato. Em outras modalidades, o composto ionizante pode ser uma combinação de qualquer composto ionizante aqui descrito. Contudo, o composto iônico ionizante não está limitado neste sentido na presente descrição.

Em um aspecto e em qualquer modalidade aqui revelada, a taxa molar do composto iônico ionizante em relação ao metaloceno pode ser de 0.001:1 a 100,000:1. Alternativamente e em qualquer aspecto ou modalidade a taxa molar do composto iônico ionizante em relação ao metaloceno pode ser de 0.01:1 a 10,000:1; alternativamente, de 0.1:1 a 100:1; alternativamente, de 0.5:1 to 10:1; ou alternativamente, de 0.2:1 to 5:1.

Preparo do Sistema Catalisador

Em um aspecto e em qualquer modalidade desta descrição, o sistema catalisador pode compreender um metaloceno e ao um óxido sólido quimicamente tratado; alternativamente, o sistema catalisador pode compreender e consistir essencialmente de um metaloceno e ao menos uma aluminoxana. Em uma modalidade, o sistema catalisador pode compreender e consistir essencialmente de um metaloceno, um primeiro ativador e um segundo ativador. Ativadores são aqui oferecidos e podem ser usados sem limitação como quaisquer ativadores de um sistema catalisador aqui descrito. Qualquer modalidade revelada no presente documento, o sistema catalisador pode compreender e consistir essencialmente de um metaloceno, de um primeiro ativador e compreendendo (ou consistindo essencialmente de ou consistindo de) de ao menos um óxido sólido quimicamente tratado e de um segundo ativador compreendendo (ou consistindo essencialmente de ou consistindo de) um composto organoaluminio. Outros ativadores tais como ao menos um composto organoaluminio também pode ser usado no sistema catalisador. Em outro aspecto, esta divulgação abrange métodos para produzir o sistema catalisador. Geralmente, o sistema catalisador pode

ser obtido com os componentes do sistema catalisador entrando em contato em qualquer sequência ou ordem.

Em outro aspecto e em qualquer modalidade desta descrição, o composto metaloceno pode opcionalmente ser pré-contatado com o monômero olefínico, não necessariamente o monômero alfa olefínico a ser oligomerizado e um composto organoaluminio por um primeiro período de tempo antes de contatar esta mistura pré-contatada com o óxido sólido quimicamente tratado. Em um aspecto o primeiro período de tempo de contato, o tempo de pré-contato, entre o composto ou compostos metaloceno, o monômero olefínico e o composto organoaluminio, variam tipicamente no tempo de 0.1 hora a 24 horas; alternativamente, de 0.1 a 1 hora; ou alternativamente, de 10 minutos a 30 minutos.

Em outro aspecto dessa descrição, uma vez que a mistura pré-contatada do primeiro, do segundo ou dos dois compostos metaloceno do monômero olefínico e do composto organoaluminio podem ser contatados com o óxido sólido quimicamente tratado, a composição também compreende o óxido sólido quimicamente tratado denominado como mistura pós-contatada. Tipicamente, a mistura pós-contatada pode opcionalmente ser deixada e permanecer em contato por um segundo período de tempo, o tempo pós-contato antes de se iniciar o processo da oligomerização propriamente dito. Em um aspecto os tempos de pós-contato entre a mistura pré-contatada e o óxido sólido quimicamente tratado, pode oscilar de 0.1 hora a 24 horas. Em outro aspecto, o tempo de pós-contato pode variar de 0.1 hora a 1 hora.

Em um aspecto, a pré-contatação, o passo de pós-contatação, ou ambos, pode aumentar a produtividade da oligomerização em comparação com o mesmo sistema catalisador que é preparado sem pré-contatação ou pós-contatação.

Contudo, nem um passo de pré-contatação ou um passo de pós-contatação é necessário para esta divulgação.

Quando o composto organoaluminio foi utilizado em combinação com óxido sólido quimicamente tratado, a mistura pós-contatada pode ser aquecida a uma temperatura e por uma duração suficiente para permitir a adsorção, impregnação ou interação da mistura pré-contatada e do óxido sólido quimicamente tratado de tal maneira que a parcela dos componentes da mistura pré-contatada seja imobilizada adsorvida ou depositada ali. Por exemplo, a mistura pós-contatada pode ser aquecida entre 0 °F a 150 F ou alternativamente entre 40 °F até 95 °F.

Quando um composto organoaluminio for usado como ativador (primeiro, segundo ou outro), a taxa molar do alumínio do ativador organoaluminio para com o metaloceno pode ser uma taxa molar especificada (às vezes expressa como Al:metal do metaloceno. Em um aspecto, o alumínio de taxa molar no composto organoaluminio em relação aos moles totais de metal nos compostos metaloceno, isto é, o metal total dos moles de todos os compostos metaloceno combinados, caso mais do que um metaloceno seja empregado, podem ser superiores a 0.1:1; alternativamente, superior a 1:1; ou alternativamente, superior a 10:1; ou alternativamente, superior a 50:1. Em algumas modalidades, o alumínio de taxa molar no composto organoaluminio em relação aos moles totais de metal no metaloceno, podem variar de 0.1:1 a 100,000:1; alternativamente, podem variar de 1:1 a 10,000:1; alternativamente, podem variar de 10:1 a 1,000:1; ou alternativamente, podem variar de 50:1 a 500:1. Quando o metaloceno contiver um metal específico (por exemplo, Zr) a taxa molar pode ser expressa como taxa molar do alumínio do ativador de alumínio em relação a uma taxa de metal

específica (por exemplo, taxa molar Al:Zr quando forem utilizados metalocenos de zircônio). Estas taxas molares refletem a taxa de moles do alumínio do ativador organoaluminio em relação ao total de moles do metal nos compostos metaloceno tanto na mistura pré-contatada como na mistura pós-contatada conjuntamente.

Quando for empregado um passo de pré-contatação, geralmente a taxa molar do monômero olefínico em relação aos moles totais do metaloceno combinado na mistura pré-contatada pode ser de 1:10 a 100,000:1; ou alternativamente, de 10:1 a 1,000:1.

Em outro aspecto desta revelação, quando um composto organoaluminio estiver sendo utilizado em combinação com óxido sólido quimicamente tratado, a taxa de peso do óxido sólido tratado quimicamente em relação com o composto organoaluminio pode variar de 1:5 a 1,000:1. Em outro aspecto, a taxa de peso do óxido sólido quimicamente tratado em relação ao composto organoaluminio pode ser de 1:3 a 100:1, e em outro aspecto, de 1:1 a 50:1.

Em outro aspecto desta descrição, a taxa de peso do óxido sólido quimicamente tratado em relação aos compostos metaloceno totais empregados pode ser inferior a pode ser inferior a 1,000,000:1; alternativamente, inferior a 100,000:1; alternativamente, inferior a 10,000:1; ou alternativamente, inferior a 5,000:1. Em algumas modalidades, a taxa do peso do óxido sólido quimicamente tratado em relação aos compostos metaloceno empregados pode variar de 1:1 a 100,000:1; alternativamente, pode variar de 10:1 a 10,000:1; alternativamente, pode variar de 50:1 a 5,000:1; ou alternativamente, pode variar de 100:1 a 1,000:1.

Um aspecto desta revelação pode ser que quando um óxido sólido é quimicamente tratado, não é necessária uma

aluminoxana para formar o sistema catalisador aqui descrito. Uma característica que permite custos de produção menores do oligômero. Assim sendo, em um aspecto, um método de oligomerização compreendendo (ou o método de produzir o PAO compreendendo o passo de) contatar o monômero alfa olefina e um sistema catalisador podendo utilizar o sistema catalisador que é substancialmente desprovido de aluminoxanas adicionadas. Em um aspecto e em qualquer modalidade da descrição, o sistema catalisador pode utilizar um composto trialquilaluminio, um óxido sólido quimicamente tratado na ausência substancial de uma aluminoxana adicional.

Adicionalmente, quando utilizamos o óxido sólido quimicamente tratado poderá não ser necessário incluir compostos de borato dispendiosos ou $MgCl_2$ no sistema catalisador. Contudo, aluminoxanas, compostos organoboro, compostos iônicos ionizantes, compostos organozinco, MgC_{12}, ou qualquer de suas combinações, podem ser usados no sistema catalisador, caso desejado. Além disso, em um aspecto, ativadores como aluminoxanas, compostos organoboro, compostos ionicos ionizantes, compostos organozinco ou suas combinações podem ser usados como ativadores como metaloceno ou na presença ou na ausência do óxido sólido quimicamente tratado ou alternativamente, ou na presença ou na ausência de compostos organoaluminio.

Em um aspecto, a atividade do sistema catalisador aqui descrito pode se superior ou igual a (≥) 10 gramas oligômeros de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, superior ou igual a 100 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, superior ou igual a 1,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, superior ou igual a 5,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente,

superior ou igual a 10,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, superior ou igual a 25,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, superior ou igual a 50,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, superior ou igual a 75,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; ou alternativamente, superior ou igual a 100,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno. Em uma modalidade, a atividade do sistema catalisador descrito aqui pode variar entre 1,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno a 1,000,000,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno alternativamente, pode variar de 5,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno a 750,000,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, pode variar de 10,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno a 500,000,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, pode variar de 25,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno a 250,000,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, pode variar de 50,000 gramas oligômero de olefina/grama de metaloceno a 100,000,000 gramas oligômero de olefina/grama de metaloceno; alternativamente, pode variar de 75,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno a 50,000,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno; ou alternativamente, pode variar de 100,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno a 10,000,000 gramas de oligômero de olefina/grama de metaloceno.

Em um aspecto, a atividade catalisadora do catalisador desta descrição tipicamente pode ser superior ou igual a (≥) 0.1 gramas oligômeros de olefina por grama de óxido sólido

quimicamente tratado por hora (abreviado g oligômero/g CTSO•hr). A atividade catalisadora é medida em condições de olefina oligomerização empregada. Qualquer reator usado nessas medições basicamente não deve ter nenhuma indicação de qualquer escala de parede revestimento ou outras formas de violação ao fazer estas medidas. Em outro aspecto, o catalisador desta revelação pode ser caracterizado por uma atividade não superior ou igual a 0.5 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 0.7 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 1 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 1.5 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 2 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 2.5 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 5 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 10 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 20 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 50 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 100 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 200 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, superior ou igual a 500 g de oligômero/g CTSO•hr; ou alternativamente, superior ou igual a 1000 g de oligômero/g CTSO•hr; Quando medido nas condições indicadas. Em outro aspecto, os sistemas de catalisador dessa divulgação podem ser caracterizada por uma atividade de 0.1 g de oligômero/g CTSO•hr a 5000 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, de 0.25 g de oligômero/g CTSO•hr a 2,500 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, de 0.5 g de oligômero/g CTSO•hr a 1,000 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, de 0.75 g de oligômero/g CTSO•hr a 750 g de oligômero/g CTSO•hr; alternativamente, de 1 g de oligômero/g

CTSO•hr a 500 g de oligômero/g CTSO•hr; ou alternativamente, de 5 g de oligômero/g CTSO•hr a 250 g de oligômero/g CTSO•hr; Quando medido nas condições indicadas.

O Processo de Oligomerização

A oligomerização de olefinas de acordo com esta revelação pode ser realizada de qualquer maneira conhecida na técnica, adequada para os monômeros alfa olefina específicos, empregados no processo da oligomerização. Por exemplo, processos de oligomerização podem incluir, porém sem restrição, oligomerizações pastosas, oligomerizações de soluções e semelhantes, incluindo suas combinações multirreator correspondentes. Por exemplo, pode ser usado um reator de agitação para um processo de batelada ou a reação pode ser realizada continuamente em um reator de laço ou em um reator de agitação contínua. Processos de oligomerização pastosos (também conhecidos como o processo em forma de partículas) são bem conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, na patente norte-americana 3,248,179, que é aqui integrada por referência na sua totalidade. Outros métodos de oligomerização da presente divulgação para processos pastosos são os empregados em reator de laço outros métodos que oligomerização da presente divulgação para processos pastosos são os que empregam um reator de laço do tipo revelado na patente norte-americana nº 3,248,179, e os que são utilizados em uma variedade de reator de agitação ou em série paralelo ou suas combinações, onde as condições de reação são diferentes nos diferentes reatores, o que também aqui é integrado por referência na sua totalidade.

Em um aspecto, o processo de oligomerização de alfa olefinas de acordo com esta divulgação envolve a contatação de ao menos um monômero alfa olefina com um sistema

catalisador para formar um produto oligômero. O efluente do reator de oligomerização que está contido no reator, acompanhando o processo da oligomerização e que contém o produto oligomérico e tipicamente alguns monômeros residuais (juntamente com outros componentes como, por exemplo, o sistema catalisador ou componentes do sistema catalisador), podendo ser sujeito a um processo de separação para remover alguns dos componentes mais voláteis do efluente do reator de oligomerização, visando prover um produto oligomérico pesado. O produto oligomérico pesado pode depois ser sujeito a uma hidrogenação para formar uma polialfa olefina (PAO). Em algumas modalidades não restritivas, o efluente do reator pode ser tratado com um agente para desativar o sistema (um agente desativador) antes de fazer a separação. Em uma modalidade não restritiva, o agente de desativação pode compreender e consistir essencialmente de água, de um álcool ou qualquer de suas combinações, alternativamente, água, ou alternativamente, álcool.

Algumas condições adequadas e/ou desejáveis de oligomerização, componentes de catalisador, ordem da contatação, monômeros, são aqui oferecidos e algumas características do produto oligomérico, ou produto oligomérico mais pesado e o PAO são descritos adicionalmente. Esses exemplos não pretendem ser restritivos, porém, ilustrativos de como podem ser feitas seleções de possíveis componentes de catalisador e condições de reação e como as propriedades dos produtos resultantes podem ser caracterizadas.

Em um aspecto, a presente descrição se relaciona com o método de oligomerização compreendendo: a) contatar um monômero alfa olefina e um sistema catalisador, sendo que o sistema catalisador compreende um metaloceno e, b) formar um

produto oligomérico em condições de oligomerização. Em outro aspecto, a presente descrição se relaciona com o método de oligomerização compreendendo: a) contatar um monômero alfa olefina e sistema catalisador compreendendo o sistema catalisador, um metaloceno, b) formar um produto oligomérico em condições de oligomerização e c) separar o efluente do reator de oligomerização contendo o produto oligomérico para prover um produto oligomérico pesado. Em um outro aspecto, as presente descrição se relaciona com o método de oligomerização compreendendo: a) contatar um monômero alfa olefina e um sistema catalisador, sendo que o sistema catalisador compreende um metaloceno, b) formar um produto oligomérico, em condições de oligomerização e c) separar um efluente de reator de oligomerização, compreendendo o produto oligomérico para fornecer um produto oligomérico pesado e d) hidrogenar o produto oligomérico pesado para prover uma polialfa olefina. Em outro aspecto ainda, a presente descrição relaciona com um método para produzir uma polialfa olefina, compreendendo a) contatar um monômero alfa olefina e sistema catalisador compreendendo o sistema catalisador, um metaloceno, b) formar um produto oligomérico em condições de oligomerização e c) separar o efluente do reator de oligomerização contendo o produto oligomérico para prover um produto oligomérico pesado e d) hidrogenar o produto oligomérico pesado para fornecer uma polialfa olefina. De uma maneira geral o monômero alfa olefina, o sistema catalisador, os componentes do sistema catalisador, (por exemplo, o metaloceno, os ativadores e outros ativadores), solventes (caso usados), o produto oligomérico, as condições de oligomerização, o efluente do reator, o produto oligomérico pesado, as condições da hidrogenação e/ou a polialfa olefina são elementos independentes dos métodos de

oligomerização e/ou do método de produzir uma polialfa olefina descrito nesta revelação. Essas características são aqui descritas independentemente e o método ou métodos de oligomerização e/ou os métodos para produzir uma polialfa olefina, podem ser descritos, empregando qualquer combinação do monômero alfa olefina aqui descrito ou sistema catalisador aqui descrito, os componentes do sistema catalisador (por exemplo, metaloceno, ativadores e outros componentes) aqui descritos, solventes (caso usados), o produto oligomérico aqui descrito, as condições de oligomerização aqui descritos, o efluente do reator aqui descrito, o produto de oligômero pesado aqui descrito, as condições de hidrogenação aqui descritas e/ou a polialfa olefina aqui descrita. A modalidade, o produto oligomérico pode ser recuperado. E algumas modalidades, o produto oligomérico pode ser recuperado. Em outras modalidades, o produto oligomérico pesado hidrogenado pode ser recuperado. Ainda em outras modalidades, a polialfa olefina pode ser recuperada.

Em uma modalidade não restritiva, o monômero alfa olefina empregado nos métodos de oligomerização ou de produzir uma polialfa olefina podem compreender e consistir essencialmente de uma alfa olefina C6 a C16 normal; alternativamente, pode compreender ou consistir essencialmente de uma alfa olefina normal C6, de uma alfa olefina normal C8, de uma alfa olefina normal C10, de uma alfa olefina normal C12, de uma alfa olefina normal C14, ou suas combinações; ou alternativamente, de uma alfa olefina normal C8, de uma alfa olefina normal C10, de uma alfa olefina normal C12, ou suas combinações. Em algumas das modalidades não restritivas, o monômero alfa olefina empregado nos métodos de oligomerização ou métodos de produção de polialfa olefinas pode compreender ou consistir

essencialmente de uma alfa olefina normal C6; alternativamente, de uma alfa olefina normal C8; alternativamente, de uma alfa olefina normal C10; alternativamente, de uma alfa olefina normal C12; alternativamente, de uma alfa olefina normal C14. Outros monômeros alfa olefina são aqui descritos e podem ser empregados sem restrição dentro dos métodos descritos.

Em uma modalidade não restritiva, o sistema catalisador empregado no processo de oligomerização ou nos métodos de produzir uma polialfa olefina, podem compreender ou consistir essencialmente de um metaloceno e de um ativador, alternativamente um metaloceno, um primeiro ativador e um segundo ativador. De uma maneira geral, o metaloceno e os ativadores são elementos independentes do sistema catalisador. Essas características dos sistemas catalisadores são aqui independentemente descritas e podem ser empregadas em qualquer combinação para descrever o sistema catalisador. Essas combinações independentes, por sua vez, podem ser usadas em quaisquer métodos de oligomerização aqui descritos, e/ou métodos para produzir uma polialfa olefina também conforme aqui descrito. Neste sentido, e com relação a um outro aspecto, o sistema catalisador pode compreender e consistir essencialmente de um metaloceno, de um primeiro ativador que compreender um óxido sólido quimicamente tratado e um segundo ativador. Em outro aspecto, os sistema catalisador empregado nos métodos de oligomerização ou métodos para produzir uma oligomerização alfa olefina podem compreender e consistir essencialmente de um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado e um segundo ativador que compreende um composto organoaluminio. Outros sistemas catalisadores e/ou

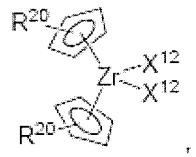
componentes de sistema catalisador são aqui revelados e podem ser usados sem restrição dentro dos métodos descritos.

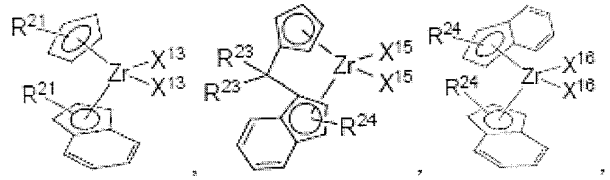
Em uma modalidade não restritiva, o primeiro ativador do óxido sólido quimicamente tratado, que pode ser empregado no sistema catalisador usado nos método de oligomerização ou métodos para produzir uma polialfa olefina, pode compreender ou consistir essencialmente de alumina fluorada, alumina clorada, alumina sulfatada, silica-alumina fluorada, ou quaisquer outras combinações. Em uma modalidade não restritiva, o primeiro ativador do óxido sólido quimicamente tratado, que pode ser empregado no sistema catalisador usado nos método de oligomerização ou métodos para produzir uma polialfa olefina, pode compreender ou consistir essencialmente de alumina fluorada, alumina clorada, alumina sulfatada, silica-alumina fluorada, ou quaisquer outras combinações; alternativamente, alumina fluorada; alternativamente, alumina clorada ; alternativamente, alumina sulfatada; alternativamente, silica-alumina fluorada. Outros óxidos sólidos quimicamente tratados são aqui revelados e podem ser empregados sem restrição dentro dos métodos descritos.

Em uma modalidade não restritiva, o segundo ativador do composto organoaluminio que pode ser empregado no sistema catalisador, utilizado nos métodos de oligomerização ou nos métodos para produzir uma polialfa olefina podem compreender e consistir essencialmente de um composto organoaluminio tendo a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$; ou alternativamente, pode compreender ou consistir essencialmente de uma alumoxana. Em algumas modalidades não restritivas, cada X^{10} de composto organoaluminio tendo a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser independentemente uma hidrocarbila C_1 a C_{20}. Em outras modalidades não restritivas, cada X^{11} de composto

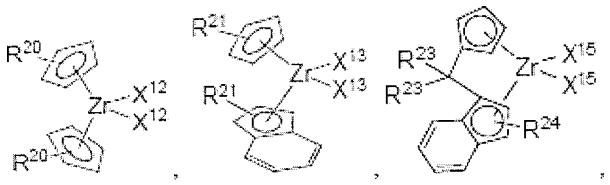
organoaluminio tendo a formula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser independentemente um haleto, um hidreto, ou uma hidrocarboxida C_1 a C_{20}. Em algumas modalidades não restritivas, n do composto organoaluminio tendo a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ pode ser um número de 1 a 3. Em outras modalidades não restritivas, o segundo ativador do composto organoaluminio que pode empregado no sistema catalisador usado nos métodos de oligomerização pra produzir polialfa olefina, compreende e consiste essencialmente de um trialquilaluminio; alternativamente, triisobutilaluminio. Outros compostos organoaluminio são aqui descritos e podem ser usados sem restrição dentro dos métodos descritos.

Em uma modalidade não restritiva, o metaloceno que pode ser usado no sistema catalisador, usado nos processos de oligomerização ou métodos para produzir polialfa olefina podem compreender um metaloceno tendo a fórmula

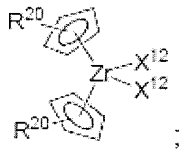
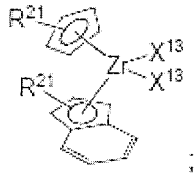


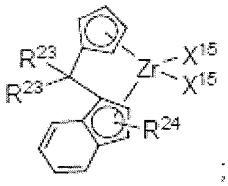
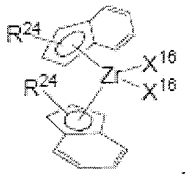


ou suas combinações, alternativamente

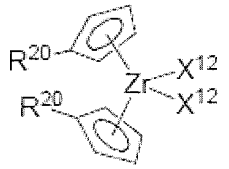


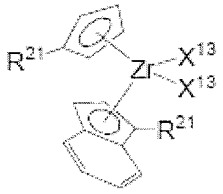
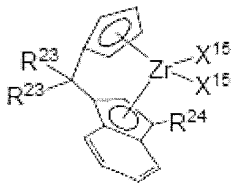
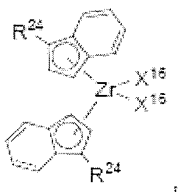
ou suas combinações; alternativamente,


; alternativamente,

; alternativamente,

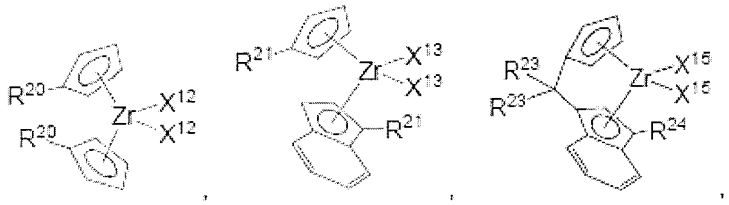

; ou alternativamente,

.

Em outra modalidade não restritiva, um metaloceno que pode ser usado no sistema catalisador empregado nos métodos de oligomerização ou nos métodos de produzir uma polialfa olefina, podem compreender ou consistir de um metaloceno, tendo a fórmula.

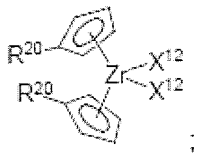

.


,

,

.

ou quaisquer de suas combinações; alternativamente,

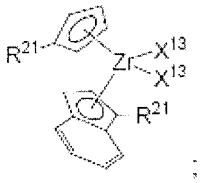


ou quaisquer de suas combinações; alternativamente,



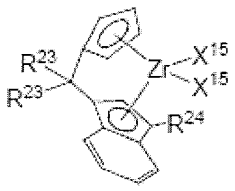
;

alternativamente,



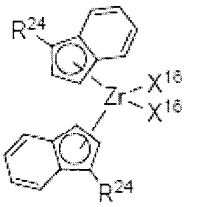
;

alternativamente,

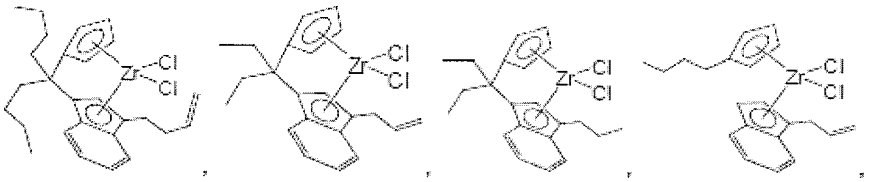


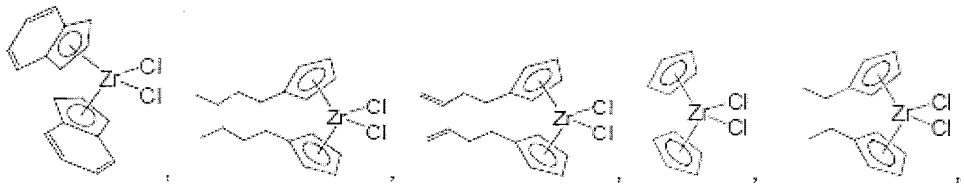
;

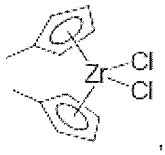
ou alternativamente,



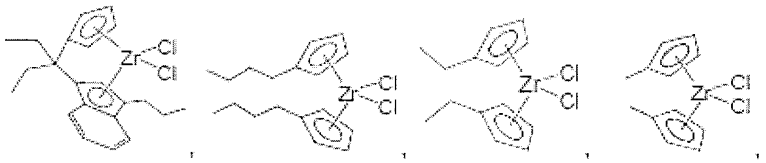
Em algumas modalidades não restritivas, cada R^{20}, R^{21}, R^{23}, e R^{24} podem ser independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{20}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{20}; alternativamente, um hidrogênio; alternativamente, um grupo alquila C_1 a C_{20}; ou alternativamente, um grupo alquenila C_1 a C_{20}. Em algumas modalidades não restritivas, cada X^{12}, X^{13}, X^{15}, e X^{16} podem ser independentemente F, Cl, Br, ou I; alternativamente, Cl ou Br; alternativamente, F; alternativamente, Cl; alternativamente, ou alternativamente, I. Em algumas modalidades não restritivas, o metaloceno que pode ser empregado no sistema catalisador e empregado no método de oligomerização ou nos métodos de produção de uma polialfa olefina pode compreender ou consistir essencialmente de um metaloceno tendo a fórmula



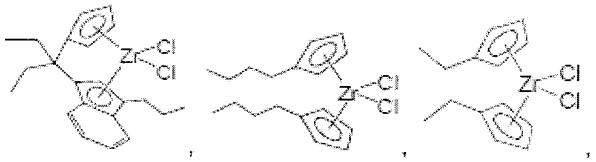




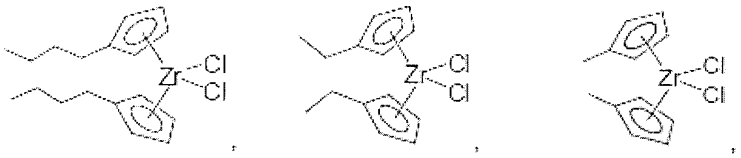
ou quaisquer de suas combinações; alternativamente,



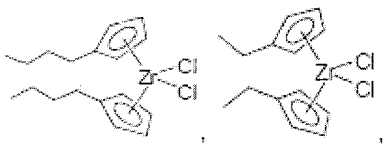
ou quaisquer de suas combinações; alternativamente,



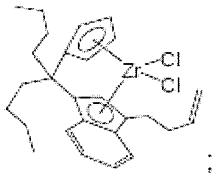
ou quaisquer de suas combinações; alternativamente,



ou quaisquer de suas combinações; alternativamente,

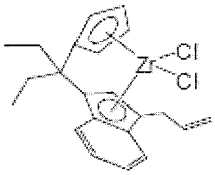


ou quaisquer de suas combinações; alternativamente,



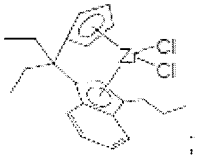
;

alternativamente,



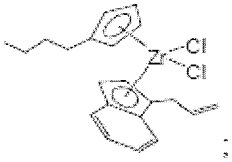
;

alternativamente,



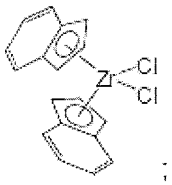
;

alternativamente,



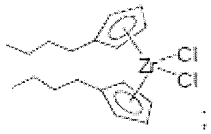
;

alternativamente,



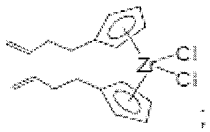
;

alternativamente,



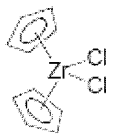
;

alternativamente,



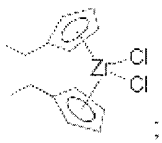
;

alternativamente,



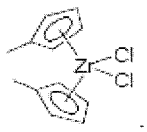
;

alternativamente,



;

ou alternativamente,



.

Em uma modalidade não restritiva onde o catalisador emprega o metaloceno, o primeiro ativador e um segundo ativador, os métodos de oligomerização ou para produção de uma polialfa olefina podem contatar o monômero alfa olefina em qualquer ordem. Em algumas modalidades não restritivas o monômero alfa olefina e o sistema catalisador segundo os

passos de (1) contatar um monômero alfa olefina e um segundo ativador para formar uma primeira mistura; (2) contatar a primeira mistura com o primeiro ativador para formar uma segunda mistura e (e) contatar a segunda mistura com o metaloceno. Em outras modalidades não restritivas, o monômero alfa olefina e o sistema catalisador podem ser contatados pelos passos de: (1) contatar o monômero alfa olefina e o segundo ativador para formar uma mistura e (2) contatar simultaneamente o primeiro ativador e o metaloceno com a mistura. Em outras modalidades não restritivas, o monômero alfa olefina e o sistema catalisador podem ser contatados pelos passos da contatação simultânea do monômero alfa olefina, do metaloceno, do primeiro ativador e do segundo ativador.

Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou para produzir uma polialfa olefina podem empregar uma taxa molar de monômero alfa olefina em relação ao metaloceno superior a 100:1; alternativamente, superior a 1,000:1; alternativamente, superior a 10,000:1; ou alternativamente, superior a 50,000:1. Em outra modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de polialfa olefina podem usar uma taxa moldar de monômero alfa olefina em relação ao metaloceno variando de 100:1 a 1,000,000,000; alternativamente, 1,000:1 a 100,000,000; alternativamente, de 10,000:1 a 10,000,000; ou alternativamente, de 50,000:1 a 5,000,000. Outras taxas de monômero alfa olefina com o metaloceno são reveladas aqui e podem ser empregadas sem restrição dentro dos métodos descritos.

Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou métodos produzir uma polialfa olefina podem empregar um óxido sólido quimicamente tratado em relação ao

metal no metaloceno (por exemplo, Zr, em um metaloceno de zircônio), representando uma taxa em peso inferior a 1,000,000:1; alternativamente, inferior a 100,000:1; alternativamente, inferior a 10,000:1; ou alternativamente, inferior a 5,000:1. Em outras modalidades não restritivas, os métodos de oligomerização ou métodos para produzir uma polialfa olefina podem empregar um óxido sólido quimicamente tratado em relação ao metal no metaloceno (por exemplo, Zr em um metaloceno zircônio) constituindo uma taxa de peso variando de 1:1 a 100,000:1; alternativamente, de 10:1 a 10,000:1; alternativamente, de 50:1 a 5,000:1; ou alternativamente, de 100:1 a 1,000:1. Outras taxas de óxido sólido quimicamente tratado com relação ao metaloceno são reveladas e podem ser empregadas sem limitação dentro dos métodos descritos.

Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou métodos para produção de uma polialfa olefina podem empregar uma taxa molar de alumínio no segundo ativador em relação ao metal no metaloceno (por exemplo, Zr em um metaloceno de zircônio) superior a 0.1:1; alternativamente, superior a 1:1; alternativamente, superior a 10:1; ou alternativamente, superior a 50:1. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem empregar uma taxa molar de alumínio no segundo ativador em relação metal contido no metaloceno (por exemplo, Zr em um metaloceno de zircônio) variando de 0.1:1 a 100,000:1; alternativamente, de 1:1 a 10,000:1; alternativamente, de 10:1 a 1,000:1; ou alternativamente, de 50:1 a 500:1. Outras taxas de alumínio em relação ao metal no metaloceno são aqui reveladas e podem ser empregadas sem restrição dentro dos métodos descritos.

Em uma modalidade não restritiva, o método de oligomerização ou métodos de produção de uma polialfa olefina podem empregar uma taxa molar de ligas alumínio-alquila no segundo ativador em relação ao metal do metaloceno (por exemplo, Zr em um metaloceno zircônio) superior a 0.1:1; alternativamente, superior a 0.2:1; alternativamente, superior a 1:1; alternativamente, superior a 5:1; alternativamente, superior a 10:1; alternativamente, superior a 50:1; alternativamente, superior a 100:1; alternativamente, superior a 150:1; ou alternativamente, superior a 200:1. , os métodos de oligomerização ou de produzir uma polialfa olefina que podem empregar uma taxa molar de ligas alumínio-alquila no segundo ativador em relação ao metal do metaloceno (por exemplo, Zr em um metaloceno zircônio) variando de 0.1:1 a 300,000:1; alternativamente, de 1:1 a 100,000:1; alternativamente, de 10:1 a 10,000:1; alternativamente, de 20:1 a 5,000:1; ou alternativamente, de 50:1 a 1,000:1. Outras ligas aluminio-alquila em relação a metal nas taxas metaloceno são aqui reveladas e podem ser empregadas sem restrição dentro dos métodos descritos.

Em uma modalidade não restritiva, as condições de oligomerização empregadas nos métodos de oligomerização ou nos métodos de produzir uma polialfa olefina ao formar o produto oligomérico, podem compreender uma temperatura de oligomerização de 50°C a 165°C; alternativamente, de 55°C a 160°C; alternativamente, de 60°C a 155°C; alternativamente, de 65°C a 150°C; ou alternativamente, de 70°C a 145°C; ou alternativamente, de 75°C a 140°C. Em uma modalidade não restritiva, as condições de oligomerização empregadas nos métodos de oligomerização ou métodos para produzir uma polialfa olefina ao formar o produto oligomérico, podem

compreender uma temperatura de oligomerização de 70°C a 90°C; alternativamente, de 90°C a 120°C; ou alternativamente, de 110°C a 140°C.

Em uma modalidade não restritiva, as condições de oligomerização empregadas nos métodos de oligomerização ou nos métodos de produzir uma polialfa olefina ao formar o produto oligomérico, podem incluir a realização da oligomerização em uma atmosfera inerte. Em algumas modalidades não restritivas, uma atmosfera inerte é um a atmosfera essencialmente livre de oxigênio; alternativamente, substancialmente livre de água quando se iniciar a reação. Em uma modalidade, a quantidade de água pode ser menos 100 ppm; alternativamente, inferior a 75 ppm; alternativamente, inferior a 50 ppm; alternativamente, inferior a 30 ppm; alternativamente, inferior a 25 ppm; alternativamente, inferior a 20 ppm; alternativamente, inferior a 15 ppm; alternativamente, inferior a 10 ppm; alternativamente, inferior a 5 ppm; alternativamente, inferior a 3 ppm; alternativamente, inferior a 2 ppm; alternativamente, inferior a 1 ppm; ou alternativamente, inferior a 0.5 ppm. Em uma modalidade, a quantidade O_2 pode ser inferior a 100 ppm; alternativamente, inferior a 75 ppm; alternativamente, inferior a 50 ppm; alternativamente, inferior a 30 ppm; alternativamente, inferior a 25 ppm; alternativamente, inferior a 20 ppm; alternativamente, inferior a 15 ppm; alternativamente, inferior a 10 ppm; alternativamente, inferior a 5 ppm; alternativamente, inferior a 3 ppm; alternativamente, inferior a 2 ppm; alternativamente, inferior a 1 ppm; ou alternativamente, inferior a 0.5 ppm. Em algumas modalidades, a atmosfera inerte pode ser nitrogênio seco ou alternativamente, argônio seco.

Em uma modalidade não restritiva, as condições de oligomerização empregadas nos métodos de oligomerização ou nos métodos de produzir uma polialfa olefina, ao formar o produto oligomérico, podem compreender a realização do processo da oligomerização na ausência substancial de etileno. Em algumas modalidades não restritivas, as condições de oligomerização para formar o produto oligomérico podem compreender a realização da oligomerização com uma pressão parcial de etileno inferior a 10 psig; alternativamente, inferior a 7 psig; alternativamente, inferior a 5 psig; alternativamente, inferior a 4 psig; alternativamente, inferior a 3 psig; alternativamente, inferior a 2 psig; ou alternativamente, inferior a 1 psig.

Em uma modalidade não restritiva, as condições de oligomerização empregadas nos métodos de oligomerização ou nos métodos de produzir uma polialfa olefina ao formar o produto oligomérico, podem compreender a realização da oligomerização na ausência substancial de hidrogênio. Em algumas modalidades não restritivas as condições de oligomerização para formar o produto oligomérico podem compreender a realização da oligomerização com uma pressão parcial de hidrogênio inferior a 10 psig; alternativamente, inferior a 7 psig; alternativamente, inferior a 5 psig; alternativamente, inferior a 4 psig; alternativamente, inferior a 3 psig; alternativamente, inferior a 2 psig; ou alternativamente, inferior a 1 psig.

Em uma modalidade não restritiva, as condições de oligomerização empregadas nos métodos de oligomerização ou nos métodos de produzir uma polialfa olefina ao formar o produto oligomérico, podem compreender a realização da oligomerização com uma pressão parcial de hidrogênio. A pressão parcial de hidrogênio na reação de oligomerização

pode ser qualquer pressão de hidrogênio que não afeite adversamente a reação da oligomerização. Embora não pretendendo ficar vinculado à teoria, o hidrogênio pode ser empregado no processo de oligomerização pra controlar o peso molecular do oligômero. Em algumas modalidades não restritivas as condições de oligomerização para formar o produto oligomérico podem compreender a realização da oligomerização com uma pressão parcial de hidrogênio superior ou igual a 10 psig; alternativamente, superior ou igual a 50 psig; alternativamente, superior ou igual a 100 psig; alternativamente, superior ou igual a 200 psig; alternativamente, superior ou igual a 300 psig; alternativamente, superior ou igual a 400 psig; alternativamente, superior ou igual a 500 psig; alternativamente, superior ou igual a 750 psig; alternativamente, superior ou igual a 1000 psig; alternativamente, superior ou igual a 1250 psig; ou alternativamente, superior ou igual a 1500 psig. Em outras modalidades não restritivas, as condições de oligomerização empregadas no presente método de oligomerização ou métodos de produção de polialfa olefina, ao formar o produto oligomérico podem compreender a realização da oligomerização com uma pressão parcial de hidrogênio de 0 psig a 2000 psig; alternativamente, de 1 psig a 1500 psig; alternativamente, de 5 psig a 1250 psig; alternativamente, de 10 psig a 1000 psig; alternativamente, de 50 psig a 750 psig; alternativamente, de 100 psig a 500 psig; alternativamente, de 150 psig a 400 psig; ou alternativamente, de 200 psig a 300 psig.

De acordo com o outro aspecto desta descrição, existem várias propriedades de produto oligomérico que podem ser alcançadas, empregando-se o método de oligomerização aqui revelado. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de

oligomerização ou de produção de polialfa olefina podem ser caracterizados por ao menos 80 % em peso do monômero alfa olefina tendo sido convertido em um produto oligomérico; alternativamente ao menos 85% do monômero alfa olefina foi convertido para o produto oligomérico; ou alternativamente, ao menos 90% do monômero alfa olefina foi convertido para o produto oligomérico. Em uma modalidade, o produto oligomérico pode compreender dímeros, trímeros e oligômeros mais altos. Em uma modalidade não restritiva os métodos de oligomerização ou métodos para produzir uma polialfa olefina podem ser caracterizados pelo fato de que o produto oligomérico pode compreender ao menos 70% em peso de oligômeros mais altos; ao menos 75% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 77.5% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 80% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 82.5% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 84% em peso de oligômeros mais altos; ou alternativamente, ao menos 85% em peso de oligômeros mais altos.

Conforme aqui descrito e de acordo com qualquer modalidade, o método de oligomerização pode formar um efluente do reator de oligomerização que compreende o produto oligomérico no qual o método também compreende a separação do efluente do reator de oligomerização para prover um produto oligomérico pesado. Neste aspecto, ao menos uma parcela do monômero alfa olefina, ou dímero, ou trimero, pode ser removido do reator de oligomerização para formar o produto oligomérico pesado. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou métodos para produzir uma polialfa olefina podem ser caracterizadas por terem um produto oligomérico pesado compreendendo ao menos 0.6% em peso de um monômero de alfa olefina; alternativamente,

inferior a 0.5% em peso de um monômero de alfa olefina; alternativamente, inferior a 0.4% em peso de um monômero de alfa olefina; alternativamente, inferior a 0.3% em peso de um monômero de alfa olefina; alternativamente, inferior a 0.2% em peso de um monômero de alfa olefina; ou alternativamente, inferior a 0.1% em peso de um monômero de alfa olefina. Em uma modalidade não restritiva os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina pode ser caracterizado por ter um produto de monômero alfa olefina inferior a 2 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 1.75 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 1.5 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 1.25 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 1 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 0.9 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 0.8 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 0.7 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 0.6 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 0.5 % em peso de dímeros; alternativamente, inferior a 0.4 % em peso de dímeros; ou alternativamente, inferior a 0.3 % em peso de dímeros. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina pode ser caracterizado por ter um produto oligomérico pesado inferior a 10% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 7.5% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 5% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 3% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 2% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 1.75% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 1.5% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 1.25% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 1% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 0.9% em peso de

trímeros; alternativamente, inferior a 0.8% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 0.7% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 0.6% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 0.5% em peso de trímeros; alternativamente, inferior a 0.4% em peso de trímeros; ou alternativamente, inferior a 0.3% em peso de trímeros. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem ser caracterizado por terem um produto oligomérico pesado que compreendem ao menos 85% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 86% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 87% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 88% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 89% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 90% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 91% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 92% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 93% em peso de oligômeros mais altos; alternativamente, ao menos 94% em peso de oligômeros mais altos; ou alternativamente, ao menos 94% em peso de oligômeros mais altos. Outros conteúdos de monômeros, dímeros e conteúdos de oligômeros mais altos são aqui revelados e podem ser empregados sem limitação dentro dos métodos descritos.

Segundo um aspecto, a separação empregada para remover ao menos uma parcela do monômero, dímero ou trímero do efluente do reator de oligomerização para formar o produto oligomérico pesado, pode ser qualquer separação que é capaz de separar ao menos uma parcela do monômero, dímero e/ou trímero do efluente do reator. Em uma modalidade não restritiva a separação pode ser uma destilação. Em algumas modalidades, a separação pode ser uma evaporação de película

deslizante. Em algumas modalidades não restritivas, a destilação ou a evaporação de película deslizante pode ser realizada a uma pressão inferior a 760 torr; alternativamente, inferior a 600 torr; alternativamente, inferior a 400 torr; alternativamente, inferior a 200 torr; alternativamente, inferior a 100 torr; alternativamente, inferior a 75 torr; alternativamente, inferior a 50 torr; alternativamente, inferior a 40 torr; alternativamente, inferior a 30 torr; alternativamente, inferior a 20 torr; alternativamente, inferior a 10 torr; alternativamente, inferior a 5 torr; ou alternativamente, inferior a 1 torr. Em uma modalidade não restritiva, a destilação ou a evaporação de película deslizante podem ser realizados pela aplicação de um gás inerte através do equipamento de destilação ou do evaporador de película deslizante. Por um aspecto, o gás é purificador, pode ser um gás inerte. O gás purificador pode ser nitrogênio, hélio, argônio ou combinações destes; alternativamente, nitrogênio; alternativamente, hélio, ou alternativamente argônio.

Conforme aqui revelado, e de acordo com qualquer modalidade, métodos para produzir uma polialfa olefina podem prover uma polialfa olefina com uma quantidade desejável de monômero alfa olefina hidrogenada, dímero hidrogenado, trímero hidrogenado e/ou oligômeros altos hidrogenados. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização e de produzir uma polialfa olefina podem ser caracterizado por apresentarem um produto oligomérico pesado compreendendo menos de 0.6% em peso de monômero alfa olefina hidrogenada; alternativamente, inferior a 0.5% em peso de monômero alfa olefina hidrogenada; alternativamente, inferior a 0.4% em peso de monômero alfa olefina hidrogenada; alternativamente, inferior a 0.3% em peso de monômero alfa olefina hidrogenada;

alternativamente, inferior a 0.2% em peso de monômero alfa olefina hidrogenada; ou alternativamente, inferior a 0.1% em peso de monômero alfa olefina hidrogenada. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem ser caracterizados por terem um produto oligomérico que compreende menos do que 2% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 1.75% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 1.5% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 1.25% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 1% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.9% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.8% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.7% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.6% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.5% em peso de dímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.4% em peso de dímeros hidrogenados; ou alternativamente, inferior a 0.3% em peso de dímeros hidrogenados. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou métodos para produzir uma polialfa olefina podem ser caracterizados por apresentarem um produto oligomérico pesado compreendendo menos de 10% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 7.5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 3% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 2% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 1.75% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 1.5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 1.25% em peso de

trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 1% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.9% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.8% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.7% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.6% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.5% em peso de trímeros hidrogenados; alternativamente, inferior a 0.4% em peso de trímeros hidrogenados; ou alternativamente, inferior a 0.3% em peso de trímeros hidrogenados. Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de polialfa olefina podem ser caracterizados por fornecerem um produto oligomérico compreendendo ao menos 85% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 86% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 87% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 88% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 89% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 90% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 91% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 92% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 93% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; alternativamente, ao menos 94% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados; ou alternativamente, ao menos 94% em peso de oligômeros mais altos hidrogenados. Outros conteúdos de monômeros hidrogenados, conteúdos de dímeros hidrogenados e conteúdos de oligômeros mais altos hidrogenados são aqui revelados e podem ser empregados sem restrição dentro dos métodos aqui descritos.

Em um aspecto, o produto oligomérico, o produto oligomérico pesado e a polialfa olefina podem ter certas propriedades desejáveis. Segundo uma modalidade, propriedades desejáveis podem incluir uma determinada viscosidade cinemática de 100 °C, um determinado índice de viscosidade, um determinado ponto de derramamento, um determinado ponto de fulgor, um determinado ponto de combustão, uma determinada volatilidade de Noack ou quaisquer de suas combinações; uma determinada viscosidade cinemática de 100 °C; um determinado índice de viscosidade, um determinado ponto de derramamento, ou qualquer combinação dos mesmos; alternativamente, um determinado ponto de fulgor, um determinado ponto de combustão, ou qualquer combinação dos mesmos; alternativamente, uma determinada viscosidade cinemática de 100 ° C; alternativamente, um determinado ponto de fulgor; alternativamente , um determinado ponto de combustão; ou alternativamente, uma determinada volatilidade de Noack. Outra combinação de produto oligomérico pesado e/ou propriedades de polialfa olefinas tornam-se prontamente aparentes da presente descrição.

Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou métodos para produzir uma polialfa olefina podem ser caracterizados por fornecerem um produto oligomérico pesado, tendo uma viscosidade cinemática de 100 °C de 25 cSt a 225 cSt; alternativamente, de 25 cSt a 55 cSt; alternativamente, de 30 cSt a 50 cSt; alternativamente, de 32 cSt e 48 cSt; alternativamente, de 35 cSt a 45 cSt; alternativamente, de 40 cSt a 80 cSt; alternativamente, de 45 cSt a 75 cSt; alternativamente, de 50 cSt e 70 cSt; alternativamente, de 60 cSt a 100 cSt; alternativamente, de 65 cSt a 95 cSt; alternativamente, de 70 cSt e 90 cSt;

alternativamente, de 80 cSt a 140 cSt; alternativamente, de 80 cSt a 120 cSt; alternativamente, de 85 cSt a 115 cSt; alternativamente, de 90 cSt e 110 cSt; alternativamente, de 100 cSt a 140 cSt; alternativamente, de 105 cSt a 135 cSt; alternativamente, de 110 cSt e 130 cSt; alternativamente, 110 cSt a 190 cSt; alternativamente, de 135 cSt a 175 cSt; ou alternativamente, de 140 cSt e 160. Em outra modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem ser caracterizados por oferecerem um produto oligomérico pesado com uma viscosidade cinemática de 100 °C de 200 cSt a 300 cSt; alternativamente, de 220 cSt a 280 cSt; alternativamente, de 235 a 265; alternativamente, de 250 cSt a 350 cSt; alternativamente, de 270 cSt a 330 cSt; alternativamente, 285 cSt a 315 cSt; alternativamente, de 300 cSt a 400 cSt; alternativamente, de 320 cSt a 380 cSt; alternativamente, de 335 a 365; alternativamente, de 350 cSt a 450 cSt; alternativamente, de 370 cSt a 430 cSt; alternativamente, 385 cSt a 415 cSt; alternativamente, de 400 cSt a 500 cSt; alternativamente, de 420 cSt a 480 cSt; alternativamente, de 435 a 465; alternativamente, de 450 cSt a 550 cSt; alternativamente, de 470 cSt a 530 cSt; alternativamente, 485 cSt a 515 cSt; alternativamente, de 500 cSt a 700 cSt; alternativamente, de 540 cSt a 660 cSt; alternativamente, de 570 a 630; alternativamente, de 600 cSt a 800 cSt; alternativamente, de 640 cSt a 760 cSt; alternativamente, 670 cSt a 740 cSt; alternativamente, de 700 cSt a 900 cSt; alternativamente, de 740 cSt a 860 cSt; alternativamente, de 770 a 830; alternativamente, de 800 cSt a 1,000 cSt; alternativamente, de 840 cSt a 960 cSt; alternativamente, 870 cSt a 940 cSt; alternativamente, de 900 cSt a 1,100 cSt; alternativamente, de 940 cSt a 1,060 cSt; ou alternativamente, de 970 a 1,030. Assim sendo, uma ampla

faixa de viscosidade cinemática pode ser alcançada com os métodos e catalisadores desta descrição, alterando-se as condições de oligomerização, como pode ser apreciado por qualquer pessoa de habilidade comum. Outras viscosidades cinemáticas de oligômero pesado de 100 °C são aqui reveladas e podem ser utilizadas, sem restrição, dentro dos métodos aqui descritos.

Em uma modalidade não restritiva quando o produto oligomérico pesado for hidrogenado, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem ser caracterizados por proverem uma polialfa olefina tendo uma viscosidade cinemática de 100 °C de 25 cSt a 225 cSt; alternativamente, de 25 cSt a 55 cSt; alternativamente, de 30 cSt a 50 cSt; alternativamente, de 32 cSt e 48 cSt; alternativamente, de 35 cSt a 45 cSt; alternativamente, de 40 cSt a 80 cSt; alternativamente, de 45 cSt a 75 cSt; alternativamente, de 50 cSt e 70 cSt; alternativamente, de 60 cSt a 100 cSt; alternativamente, de 65 cSt a 95 cSt; alternativamente, de 70 cSt e 90 cSt; alternativamente, de 80 cSt a 140 cSt; alternativamente, de 80 cSt a 120 cSt; alternativamente, de 85 cSt a 115 cSt; alternativamente, de 90 cSt e 110 cSt; alternativamente, de 100 cSt a 140 cSt; alternativamente, de 105 cSt a 135 cSt; alternativamente, de 110 cSt e 130 cSt; alternativamente, 110 cSt a 190 cSt; alternativamente, de 135 cSt a 175 cSt; ou alternativamente, de 140 cSt e 160. Em uma outra modalidade não restritiva, quando o produto oligomérico for hidrogenado, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem ser caracterizados por fornecerem uma polialfa olefina com uma viscosidade cinemática de 100 °C de 200 cSt a 300 cSt; alternativamente, de 220 cSt a 280 cSt; alternativamente, de

235 a 265; alternativamente, de 250 cSt a 350 cSt; alternativamente, de 270 cSt a 330 cSt; alternativamente, 285 cSt a 315 cSt; alternativamente, de 300 cSt a 400 cSt; alternativamente, de 320 cSt a 380 cSt; alternativamente, de 335 a 365; alternativamente, de 350 cSt a 450 cSt; alternativamente, de 370 cSt a 430 cSt; alternativamente, 385 cSt a 415 cSt; alternativamente, de 400 cSt a 500 cSt; alternativamente, de 420 cSt a 480 cSt; alternativamente, de 435 a 465; alternativamente, de 450 cSt a 550 cSt; alternativamente, de 470 cSt a 530 cSt; alternativamente, 485 cSt a 515 cSt; alternativamente, de 500 cSt a 700 cSt; alternativamente, de 540 cSt a 660 cSt; alternativamente, de 570 a 630; alternativamente, de 600 cSt a 800 cSt; alternativamente, de 640 cSt a 760 cSt; alternativamente, 670 cSt a 740 cSt; alternativamente, de 700 cSt a 900 cSt; alternativamente, de 740 cSt a 860 cSt; alternativamente, de 770 a 830; alternativamente, de 800 cSt a 1,000 cSt; alternativamente, de 840 cSt a 960 cSt; alternativamente, 870 cSt a 940 cSt; alternativamente, de 900 cSt a 1,100 cSt; alternativamente, de 940 cSt a 1,060 cSt; ou alternativamente, de 970 a 1,030. Assim sendo, uma ampla faixa de viscosidade cinemática pode ser alcançada com os métodos e catalisadores desta descrição, alterando-se as condições de oligomerização, como pode ser apreciado por qualquer pessoa de habilidade comum. Outras viscosidades cinemáticas de oligômero pesado de 100 °C são aqui reveladas e podem ser utilizadas, sem restrição, dentro dos métodos aqui descritos.

Em uma modalidade não restritiva, os métodos oligomerização ou para produzir uma polialfa olefina podem oferecer um produto oligomérico pesado e/ou uma polialfa olefina com índice de viscosidade de 150 a 260;

alternativamente, de 155 a 245; alternativamente, de 160 a 230; alternativamente, 165 a 220; alternativamente, 170 a 220; ou alternativamente, 175 a 220. Outros índices de viscosidade de oligômeros pesados e de polialfa olefina são aqui revelados e podem ser empregados, sem restrição, dentro dos métodos aqui descritos.

Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem fornecer um produto oligomérico pesado e/ou uma polialfa olefina tendo um ponto de derramamento inferior a 0°C; alternativamente, inferior a -10°C; alternativamente, inferior a -20°C; alternativamente, inferior a -30°C; alternativamente, inferior a -35°C; alternativamente, inferior a -40°C; alternativamente, inferior a -45°C; alternativamente, inferior a -50°C; ou alternativamente, inferior a -55°C. Em outra modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem oferecer um produto oligomérico pesado e/ou uma polialfa olefina tendo um ponto de derramamento de 0°C a -100°C; alternativamente, de -10°C a -95°C; alternativamente, de -20°C a -90°C; alternativamente, de -30°C a-90°C; alternativamente, de -35°C a -90°C; alternativamente, de -40°C a -90°C; alternativamente, de -45°C a -90°C; alternativamente, de -50°C a -85°C; ou alternativamente, de -55°C a -80°C. Outros pontos de derramamento de oligômero pesado e de polialfa olefina são aqui revelados e podem ser empregados, sem restrição, dentro dos métodos aqui descritos.

Em uma modalidade não restritiva, os métodos para produção de uma polialfa olefina podem prover uma polialfa olefina tendo um índice de Bernoulli (B (= 4[mm][rr]/[mr]2)) inferior a 3; alternativamente, inferior a 2.5; alternativamente, inferior a 2; alternativamente, inferior a

1.75; alternativamente, inferior a 1.7; alternativamente, inferior a 1.65; alternativamente, inferior a 1.6; alternativamente, inferior a 1.55; alternativamente, inferior a 1.5; alternativamente, inferior a 1.45; alternativamente, inferior a 1.4; alternativamente, inferior a 1.35; alternativamente, inferior a 1.3; alternativamente, inferior a 1.25; alternativamente, inferior a 1.25; ou alternativamente, inferior a 1.15. Em uma modalidade não restritiva, os métodos para produzir uma polialfa olefina podem prover polialfa olefinas com índice Bernoulli (B (= 4[mm][rr]/[mr]2)) dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.25; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.2; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.15; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.10; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.3 ± 0.3; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.3 ± 0.25; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.3 ± 0.2; alternativamente dentro de uma faixa de 1.3 ± 0.15; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.1; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.35; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.3; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.25; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.2; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.2 ± 0.15; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.4; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.3; alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.2; ou alternativamente, dentro de uma faixa de 1.1 ± 0.15. Outros índices Bernoulli de polialfa olefinas são revelados e podem

ser empregados sem limitação dentro dos métodos aqui descritos.

Em uma modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou para produzir uma polialfa olefina podem oferecer uma polialfa olefina tendo um RPVOT conforme medido pelo ASTM D2272 na presença de 0.5% em peso de um antioxidante Naugalube® APAN de no mínimo 2,100 minutos; alternativamente, ao menos 2,200 minutos; alternativamente, ao menos 2,300 minutos; ou alternativamente, ao menos 2,400 minutos. Em outra modalidade não restritiva, os métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina podem oferecer uma polialfa olefina tendo um RPVOT conforme medido pelo ASTM D2272 na presença de 0.5% em peso de um antioxidante Naugalube® APAN de no mínimo 2,000 minutos; alternativamente, ao menos 2,250 minutos; alternativamente, ao menos 2,500 minutos; alternativamente, ao menos 2,750 minutos; ou alternativamente, ao menos 3,000 minutos. Outros valores RPVOT de polialfa olefina são aqui revelados e podem ser empregados sem restrição dentro dos métodos aqui descritos.

As oligomerizações e/ou as hidrogenações empregadas nos métodos de oligomerização ou de produção de uma polialfa olefina desta descrição, podem ser realizadas ma ausência de um diluente ou alternativamente, podem ser realizados empregando-se um diluente ou solvente. Solventes que podem ser empregados nas oligomerizações e/ou hidrogenações, integrantes dos métodos de oligomerização ou métodos de produção polialfa olefinas, podem incluir, porém sem restrição, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos halogenados, hidrocarbonetos aromáticos halogenados, e suas combinações, alternativamente, hidrocarbonetos alifáticos,

alternativamente, hidrocarbonetos aromáticos. alternativamente, hidrocarbonetos alifáticos halogenados; ou alternativamente, hidrocarbonetos aromáticos halogenados. Hidrocarbonetos alifáticos que podem ser úteis como solventes abrangem hidrocarbonetos alifáticos C_3 a C_{20}; alternativamente, hidrocarbonetos alifáticos C_3 a C_{15}; ou alternativamente, hidrocarbonetos alifáticos C_4 a C_{10}. Os hidrocarbonetos podem ser cíclicos ou acíclicos e/ou podem ser lineares ou ramificados, exceto indicação em contrário. Exemplos não restritivos de solventes adequados de hidrocarbonetos alifáticos cíclicos que podem ser empregados isoladamente ou em qualquer combinação, incluem propano, isobutano, butano, pentano (n-pentano ou misturas de hidrocarbonetos alifáticos acíclicos ramificados C_5), hexano(n-hexano ou misturas de hidrocarbonetos alifáticos acíclicos ramificados C_6), heptano (n-heptano ou misturas de hidrocarbonetos alifáticos acíclicos lineares e ramificados C_7), octano, e suas combinações. Exemplos não restritivos de adequados solventes de hidrocarbonetos alifáticos cíclicos adequados, incluem ciclohexano, metilciclohexano. Hidrocarbonetos aromáticos que podem ser uteis como solventes abrangem hidrocarbonetos aromáticos C_6 a C_{20}; ou alternativamente, hidrocarbonetos aromáticos C_6 a C_{10}. Exemplos não restritivos de hidrocarbonetos aromáticos adequados que podem ser usados isoladamente ou em combinação incluem benzeno, tolueno, xileno (incluindo orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, ou suas misturas), e etilbenzeno, ou suas combinações. Hidrocarbonetos alifáticos halogenados que podem ser úteis como solvente abrangem hidrocarbonetos alifáticos halogenados C_1 a C_{15}; alternativamente, hidrocarbonetos alifáticos halogenados C_1 a C_{10}; ou alternativamente, hidrocarbonetos alifáticos halogenados C_1 a

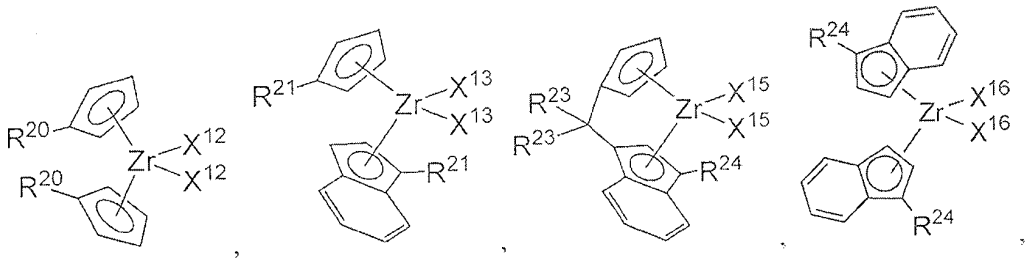
C_5. Os hidrocarbonetos alifáticos halogenados podem ser cíclicos ou acíclicos e/ou podem ser lineares ou ramificados, exceto indicação em contrário. Exemplos não restritivos de adequados hidrocarbonetos alifáticos halogenados que podem ser empregados isoladamente ou em qualquer combinação incluem metileno, cloreto, clorofórmio, tetracloreto carbono, dicloroetano, tricloroetano, e suas combinações. Exemplos não restritivos de hidrocarbonetos alifáticos halogenados adequados que podem ser empregados isoladamente ou em qualquer combinação, incluem cloreto, metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dicloroetano, tricloroetano e suas combinações. Hidrocarbonetos aromáticos halogenados que podem ser úteis como um solvente, abrangem hidrocarbonetos aromáticos halogenados C_6 a C_{20}; ou alternativamente, hidrocarbonetos aromáticos halogenados C_6 a C_{10}. Exemplos não restritivos de hidrocarbonetos aromáticos halogenados adequados que podem ser utilizados isoladamente ou em qualquer combinação, incluem clorobenzeno, diclorobenzeno, e suas combinações.

Modalidades Selecionadas dos Métodos de Oligomerização

De acordo com um aspecto desta descrição, é oferecido um método de oligomerização que compreende:

a) contatar o monômero alfa olefina e um sistema catalisador, sendo que o sistema catalisador compreende:

1) um metaloceno tendo a fórmula



ou quaisquer de suas combinações, onde:

i) cada R^{20}, R^{21}, R^{23}, e R^{24} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{20}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{20}, e

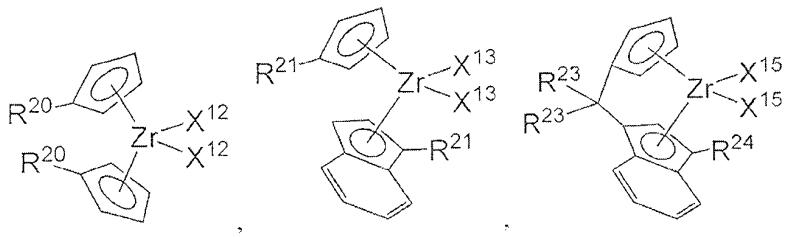
iii) cada X^{12}, X^{13}, X^{15}, e X^{16} é independentemente F, Cl, Br, ou I;

2) um primeiro ativador compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado abrangendo alumina fluorada, alumina clorada, alumina sulfatada, silica-alumina fluorada, ou quaisquer de suas combinações e

3) um segundo ativador compreendendo um organoaluminio tendo a fórmula $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$; onde X^{10} é independentemente hidrocarbila C_1 a C_{20}, X^{11} é independentemente um haleto, um hidreto, ou um hidrocarboxida; e n é um número de 1 a 3; e

b) formando um produto oligomérico em condições de oligomerização.

Em uma modalidade não restritiva, os metalocenos podem compreender e consistir essencialmente de

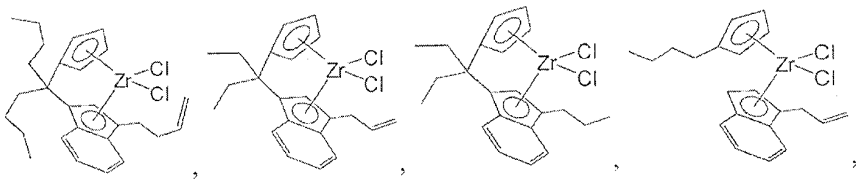


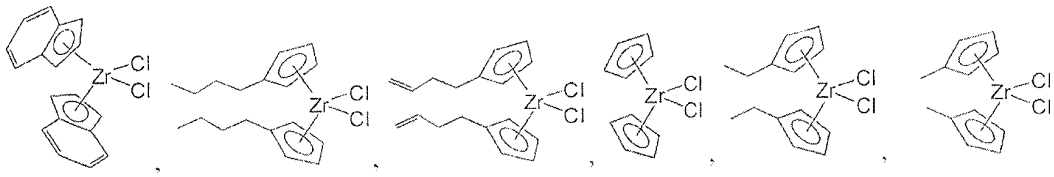
ou quaisquer de suas combinações, onde

i) cada R^{20}, R^{21}, e R^{23} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e

iii) cada X^{12}, X^{13}, e X^{15} é independentemente Cl ou Br.

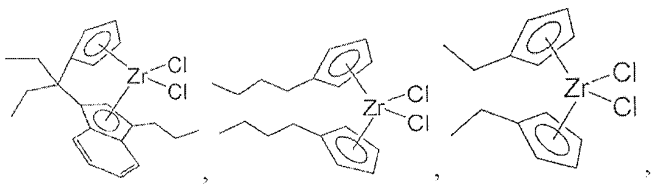
Em outra modalidade não restritiva, os metalocenos podem compreender e consistir essencialmente de:





ou quaisquer das combinações dessas estruturas.

Em outra modalidade não restritiva, os metalocenos podem compreender e consistir essencialmente de:



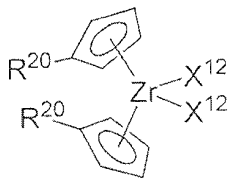
ou quaisquer das combinações. Modalidades adicionais e elementos de métodos de oligomerização e dos materiais produzidos pelo método de oligomerização tornam-se prontamente aparentes dessa descrição.

De acordo com aspectos adicionais desta descrição, é oferecido um método de oligomerização que compreende a contatação do monômero alfa olefina e um sistema catalisador em condições de oligomerização e formando um efluente do reator de oligomerização que compreende um produto oligomérico, o método também compreendendo a separação do efluente do reator da oligomerização para prover um produto oligomérico pesado, onde ao menos um parte do monômero alfa olefina ou dímero ou trímero são removidos do efluente do reator de oligomerização para formarem o produto oligomérico pesado, e onde

1) o monômero alfa olefina consiste essencialmente da alfa olefina normal C_8;

2) o sistema catalisador compreende

i) um metaloceno tendo a fórmula



onde

(1) cada R^{20} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e:

(2) cada X^{12} é independentemente Cl ou Br;

ii) um primeiro ativador compreendendo silica-alumina fluorada; e

iii) um segundo ativador compreendendo um trialquilaluminio, e

3) a temperatura da oligomerização varia de 90 °C a 120 °C

4) o produto oligomérico pesado possui uma viscosidade cinemática de 100 °C de 30 cSt a 50 cSt e

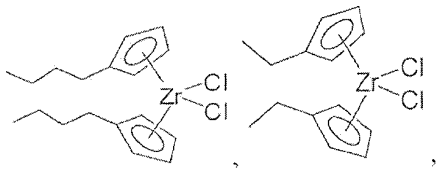
5) o produto oligomérico pesado compreende

i) menos de 0.5% em peso de monômero alfa olefina

ii) menos de 1% em peso de dímeros e

iii) ao menos 88% em peso de oligômeros mais altos

Em algumas modalidades não restritivas, o metaloceno pode compreender essencialmente de:



ou qualquer de suas combinações.

Em algumas modalidades, o produto oligomérico pesado pode ter um índice de viscosidade de 150 a 260. Em outra modalidade não restritiva, o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina. Em outras modalidades não restritivas, onde o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina, a polialfa olefina pode ter um ponto de derramamento de -30°C a -90°C. Em outras modalidades, onde o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina, a polialfa olefina pode ter um RPVOT conforme medido pelo ASTM D2272 em presença de 0.5% em peso de antioxidante Naugalube® APAN de no mínimo 2,100 minutos. Em outras modalidades não restritivas onde o produto oligomérico é hidrogenado para oferecer uma polialfa olefina, a polialfa olefina pode ter um índice de Bernoulli inferior a 1.65; ou alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.25. Em algumas modalidades a polialfa olefina pode não ter nenhuma cristalização

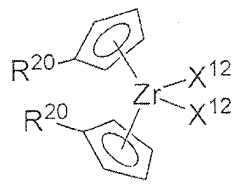
discernível acima de -40°C conforme determinado por calorimetria de escaneamento diferencial empregando ASTM D 3418. Modalidades adicionais e elementos do método de oligomerização e materiais produzidos pelo método de oligomerização tornam-se prontamente aparentes desta revelação.

Outro aspecto desta revelação prove um método de oligomerização compreende a contatação de um monômero alfa olefina e um sistema catalisador em condições de oligomerização e formando um efluente de reator de oligomerização compreendendo um produto oligomérico, sendo que o método também compreende a separação do efluente do reator de oligomerização para prover um produto oligomérico pesado onde ao menos uma parte do monômero alfa olefina, ou dímero, ou trímero são removidos do efluente reator de oligomerização para formar o produto oligomérico pesado e onde:

1) o monômero alfa olefina consiste essencialmente de alfa olefina normal C_8;

2) o sistema catalisador compreende

i) um metaloceno tendo a fórmula



onde

(1) cada R^{20} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e

(2) cada X^{12} é independentemente Cl ou Br;

ii) um primeiro ativador compreendendo um silica-alumina fluorada; e

iii) um segundo ativador compreendendo um trialquilaluminio;

3) a temperatura da oligomerização varia de 70°C a 90°C;

4) o produto oligomérico pesado tem uma viscosidade cinemática de 100 °C de 80 cSt a 140 cSt ; e

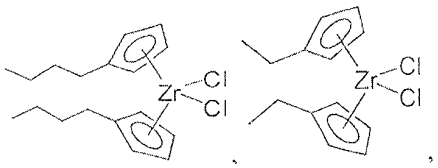
5) o produto oligomérico pesado compreende

i) menos de 0.5% em peso de monômero alfa olefina

ii) menos de 1% em peso de dímeros; e

iii) ao menos 88% em peso de oligômeros mais altos.

Em algumas modalidades não restritivas, o metaloceno pode compreender e consistir de:



ou quaisquer de suas combinações.

Em algumas modalidades, o produto oligomérico pesado pode ter um índice de viscosidade de 150 a 260. Em outra modalidade não restritiva, o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina. Em outras modalidades não restritivas, onde o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina, a polialfa olefina pode ter um ponto de derramamento de -30°C a -90°C. Em outras modalidades, onde o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina, a polialfa olefina pode ter um RPVOT conforme medido pelo ASTM D2272 em presença de 0.5% em peso de antioxidante Naugalube® APAN de no mínimo 2,100 minutos. Em outras modalidades não restritivas onde o produto oligomérico é hidrogenado para

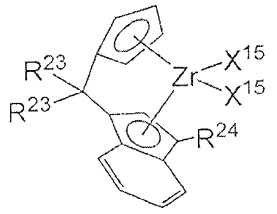
oferecer uma polialfa olefina, a polialfa olefina pode ter um índice de Bernoulli inferior a 1.65; ou alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.25. Em algumas modalidades a polialfa olefina pode não ter nenhuma cristalização discernível acima de -40°C conforme determinado por calorimetria de escaneamento diferencial empregando ASTM D 3418. Modalidades adicionais e elementos do método de oligomerização e materiais produzidos pelo método de oligomerização tornam-se prontamente aparentes desta revelação.

Outro aspecto desta revelação prove um método de oligomerização compreende a contatação de um monômero alfa olefina e um sistema catalisador em condições de oligomerização e formando um efluente de reator de oligomerização compreendendo um produto oligomérico, sendo que o método também compreende a separação do efluente do reator de oligomerização para prover um produto oligomérico pesado onde ao menos uma parte do monômero alfa olefina, ou dímero, ou trímero são removidos do efluente reator de oligomerização para formar o produto oligomérico pesado e onde:

1) o monômero alfa olefina consiste essencialmente de alfa olefina normal C_8;

2) o sistema catalisador compreende

i) um metaloceno tendo a fórmula



onde

(1) cada R^{23} e R^{24} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquila C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenila C_1 a C_{10}, e

(2) cada X^{15} é independentemente Cl ou Br;

ii) um primeiro ativador compreendendo sílica-alumina fluorada e

iii) um segundo ativador compreendendo trialquialuminio

3) a temperatura de oligomerização varia de 110°C a 140°C;

4) o produto oligomérico pesado possui uma viscosidade cinemática de 100 °C de 80 cSt a 140 cSt ; e

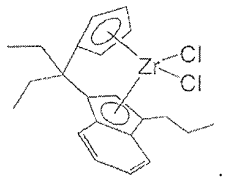
5) o produto oligomérico pesado compreende

i) menos de 0.4% em peso de monômero alfa olefina;

ii) menos de 1.5% em peso de dímeros; e

iii) ao menos 88 em peso de oligômeros mais altos.

Em algumas modalidades não restritivas, o metaloceno pode compreender e consistir de:



Em algumas modalidades, o produto oligomérico pesado pode ter um índice de viscosidade de 150 a 260. Em outra modalidade não restritiva, o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina. Em outras modalidades não restritivas, onde o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina, a polialfa olefina pode ter um ponto de derramamento de -30°C a -90°C. Em outras modalidades, onde o produto oligomérico pesado é hidrogenado para prover uma polialfa olefina, a

polialfa olefina pode ter um RPVOT conforme medido pelo ASTM D2272 em presença de 0.5% em peso de antioxidante Naugalube® APAN de no mínimo 2,100 minutos. Em outras modalidades não restritivas onde o produto oligomérico é hidrogenado para oferecer uma polialfa olefina, a polialfa olefina pode ter um índice de Bernoulli inferior a 1.65; ou alternativamente, dentro de uma faixa de 1.4 ± 0.25. Em algumas modalidades a polialfa olefina pode não ter nenhuma cristalização discernível acima de -40°C conforme determinado por calorimetria de escaneamento diferencial empregando ASTM D 3418. Modalidades adicionais e elementos do método de oligomerização e materiais produzidos pelo método de oligomerização tornam-se prontamente aparentes desta revelação.

Em outro aspecto, o método pode incluir um passo de misturar a polialfa olefina com ao menos uma segunda polialfa olefina. Neste aspecto do produto de oligomerização:

a) a segunda polialfa olefina pode ter um viscosidade cinemática de 100 °C de ao menos 10 cSt diferente da polialfa olefina.

b) a segunda polialfa olefina é produzida empregando monômero diferente da polialfa olefina; ou

c) a segunda polialfa olefina tem uma viscosidade cinemática de 100 °C de ao menos 10 cSt diferente da polialfa olefina e a segunda polialfa olefina e produzida empregando-se um monômero diferente da polialfa olefina.

Reatores

Para AFINS DE divulgação, o termo reator de oligomerização inclui qualquer reator de oligomerização ou sistema de reator de oligomerização conhecido da técnica que

tenha a capacidade de oligomerizar os oligômeros alfa olefinas particular visando a produção de um oligômero olefinico de acordo com a presente revelação. Reatores de oligomerização adequados para a presente revelação podem compreender ao menos um sistema alimentador para o sistema catalisador pesado ou componentes do sistema catalisador, ao menos um sistema de reator , ao menos um sistema recuperador de oligômeros ou qualquer combinação adequada respectiva.

Reatores adequados para a presente descrição podem além disso compreender qualquer uma ou uma combinação de um sistema de armazenagem de catalidador de um sistema de armazenagem de componentes do sistema catalisador, um sistema de arrefecimento, um sistema de reciclagem de diluente ou de solvente, um sistema de reciclagem de monômero, ou um sistema de controle. Esses reatores podem abranger a partida contínua e reciclagem direta do catalisador, diluente, monômero e oligômero. Geralmente, processos contínuos podem abranger a introdução contínua de um monômero alfa olefina de um catalisador e diluente no reator de oligomerização e também a remoção contínua deste reator de uma suspensão que contém oligômeros alfa olefina, sistema catalisador e o diluente ou solventes.

Temas de reator de oligomerização da presente descrição podem compreender um tipo de reator por sistema ou sistemas de reatores múltiplos abrangendo dois ou mais tipos de reatores operados em paralelo ou em série. Sistemas de reatores múltiplos podem compreender reatores ligados conjuntamente para realizarem a oligomerização ou os reatores não estão interligados. O monômero alfa olefina pode ser oligomerizado em um reator em um conjunto de condições e depois o efluente do reator que contem oligômeros alfa olefina (i) potencialmente o sistema catalisador e/ou

monômero alfa olefina não reacionado deste primeiro reator pode ser transferido para um segundo reator para oligomerização sob um conjunto diferente de condições.

Em um aspecto desta revelação, o sistema de reator de oligomerização pode compreender ao menos um reator de laço. Tais reatores são conhecidos na técnica e podem compreender laços verticais ou horizontais. Tais reatores são conhecidos na técnica e podem compreender laços múltiplos e podem compreender tanto Laos verticais como laços horizontais. A oligomerização pode ser realizada empregando-se um monômero alfa olefina como veículo líquido ou na presença de um diluente orgânico ou solvente pode dispersar e/ou os componentes do sistema catalisador (e/ou outros componentes da relação de oligomerização, por exemplo, hidrogênio). Monômero pode ser introduzido em uma zona do reator, enquanto que os sistemas catalisadores e/ou componentes catalisadores (e/ou outros componentes da reação de oligomerização, por exemplo, hidrogênio) podem ser introduzidos em outra zona do reator. Calor e pressão podem ser usados apropriadamente para obter condições ótimas de reação de oligomerização.

Em outro aspecto da descrição, o reator de oligomerização pode compreender um reator de oligomerização de solução. Durante a oligomerização de solução, o monômero alfa olefina pode ser contatado com o sistema catalisador e/ou com componentes do sistema catalisador através de mistura adequada ou outros meios. Um veículo abrangendo um diluente orgânico inerte, (caso seja empregado) ou monômero excedente pode ser empregado. Caso desejado, o monômero pode ser posto em contato com o produto da reação catalítica que fica na fase vapor, na presença ou na ausência de material líquido. A zona de polimerização é mantida a temperaturas e pressões que resultarão na formação de uma solução do produto oligomérico em

um meio reacional. Agitação pode ser empregada durante a oligomerização para obter melhor controle de temperatura e para manter misturas de oligomerização uniformes em toda a zona de oligomerização. Meios adequados são empregados para dissipação do valor exotérmico da oligomerização. A oligomerização pode ser realizada em um modo de batelada, de forma contínua. O reator pode abranger uma série de ao menos um separador que emprega alta pressão e/ou baixa pressão para separar o oligômero preparado.

Em outro aspecto da presente descrição, o sistema reator de oligomerização pode compreender a combinação de dois ou mais reatores. A produção de oligômeros em reatores múltiplos pode incluir vários estágios em ao menos dois reatores de oligomerização separados, interligados por um dispositivo de transferência, viabilizando a transferência dos oligômeros resultantes do primeiro reator de oligomerização para o segundo reator. As condições de oligomerização desejadas em um dos reatores podem ser diferentes nas condições operacionais dos outros reatores. Alternativamente, a oligomerização em reatores múltiplos pode abranger a transferência manual de oligômeros de um reator para reatores subquente para oligomerização continuada. Tais reatores podem incluir qualquer combinação abrangendo, porém, sem restrição, qualquer combinação de um ou mais reatores de laço, um ou mais reatores tubulares, um ou mais reatores de solução, um ou mais reatores de tanque agitados um ou mais reatores de autoclave.

Em um aspecto, o processo pode incluir um passo de separação ou passos múltiplos de separação para remover ou ao menos uma parcela do monômero não reacionado, dímero e/ou trímeros. Em um aspecto, os passos de separação são operados para reduzir o volume de monômero, dímero e/ou trímero encontrado no efluente do reator e/ou produto oligomérico de

olefina. Conteúdos desejáveis de monômero, dímero e/ou trímero são aqui descritos e podem ser utilizados sem limitação para descrever adicionalmente os passos de separação. Os passos de separação também podem ser usados para remover o diluente ou solvente, caso seja utilizado, dos oligômeros alfa olefinas.

Em outro aspecto ainda, o processo pode incluir separação ou múltiplos passos de separação para prover um produto oligomérico de alfa olefina, (ou produto oligomérico) ou um produto oligomérico de alfa olefina que produzirá uma polialfa olefina, tendo determinadas propriedades desejáveis. Uma propriedade desejável que pode ser conseguida empregando-se um passo de separação ou passos é viscosidade cinemática de 100 °C. Uma segunda propriedade desejável que pode ser alcançada utilizando um passo de separação ou passos para conseguir um ponto de fulgor desejado. Uma terceira propriedade desejável que pode ser alcançada empregando-se um passo ou passos de separação para lograr um ponto de combustão desejado. Um quarta propriedade desejável que pode ser alcança utilizando-se um passo ou passos de separação é alcançar uma volatilidade Noack desejada. Em uma modalidade o passo (s) pode ser empregado para remover oligômeros de peso molecular mais baixo ou mais alto pra produzir um produto oligomérico alfa olefina ou um produto oligomérico alfa olefina que produzirá uma polialfa olefina, tendo uma viscosidade cinemática desejada de 100 °C, ponto de fulgor, ponto de combustão e/ou volatilidade Noack. Em outra modalidade, o passo (s) de separação pode ser empregado para produzir produtos oligoméricos alfa olefina múltiplos ou produtos oligoméricos alfa olefina múltiplos que produzirão as polialfa olefinas, tendo as desejadas viscosidades cinemáticas de 100 °C. Em outra modalidade, o passo (s) de separação pode ser empregado para produzir um produto tendo a viscosidade cinemática desejada de 100 °C e um

ponto de fulgor especificado. Viscosidades cinemáticas desejáveis de 100 °C, pontos de fulgor e pontos de combustão para o produtos para oligômeros alfa olefina são aqui descrito e podem ser empregados sem limitação para descrever de modo adicional o passo 9s) de separação de produtos de oligômero de olefina tendo um produto oligomérico pesado e/ou polialfa olefina.

Em algumas modalidades, aditivos e modificadores são adicionados às polialfa olefinas a fim de oferecer as desejadas propriedades ou efeitos. Empregando-se a descrição aqui revelada, PAOs que podem ser usados como lubrificantes, óleos sintéticos e similares podem ser produzidos a custo menor, enquanto é preservada a maioria ou todas as propriedades singulares dos oligômeros produzidos com o catalisador de metaloceno.

Todas as publicações e patentes mencionadas nesta descrição são aqui incorporadas por referência em sua totalidade para fins de descrever e revelar as estruturas e metodologias descritas naquelas publicações que podem ser usadas em conexão com os métodos desta revelação. Quaisquer publicações e patentes acima discutidas e em todo o texto são apresentadas apenas para a revelação antes da data do depósito do pedido de patente de invenção. nada aqui deve ser considerado como admissão que os inventores não tem direito à antecipar tal revelação em virtude de uma invenção anterior.

Exceto indicado de modo diferente, quando uma faixa de qualquer tipo for revelada ou reivindicada, por exemplo, uma faixa do número de átomos carbono, viscosidades, índices de viscosidade, pontos de derramamento, índices de Bernoulli, temperaturas e semelhantes, pretende-se revelar ou reivindicar individualmente cada numero possível que tal

faixa pudesse razoavelmente abranger, incluindo quaisquer subfaixas ali integradas. Por exemplo, ao descrever uma faixa do número de átomos carbono, cada número inteiro individual possível e faixas em que números inteiros de átomos que a faixa inclui, estão ali incluídos. Assim, descrevendo um grupo alquila de C_1 a C_{10} ou um grupo alquila tendo de 1 a 10 átomos carbono ou "até a" 10 átomos carbono, a intenção do solicitante é de declarar que o grupo alquila pode ter 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou 10 átomos carbono, e esses métodos de descrever tal grupo são intercambiáveis. Ao descrever uma faixa de medições como índices de viscosidade, todo número possível que tal faia possa razoavelmente abranger pode, por exemplo, referir-se a valores dentro da faixa com um digito importante a mais que está presente nos pontos finais dessa faixa. Nos exemplo, um índice de viscosidade entre 190 e 200 inclui individualmente índices de viscosidade de 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, e 200. A intenção do solicitante é que esses dois método de descrever a faixa são intercambiáveis. Além disso, quando uma faixa de valores for revelada ou reivindicada, com a intenção do solicitante para refletir individualmente tal número possível de tal faixa possa razoavelmente abranger, os solicitantes também pretendem para a revelação de uma faixa indicar que seja indicado e intercambiável com a revelação de todas as subfaixas e combinações de subfaixas ali cobertas. Nesse sentido, a revelação dos solicitantes de um grupo C_1 a C_{10} pretende literalmente abranger uma alquila C_1 a C_6, uma alquila C_4 a C_8, uma alquila C_2 a C_7, uma combinação de uma alquila C_1 a C_3 e uma alquila C_5 de topo a C_7 , e assim por diante. Nesse sentido, os solicitantes se reservam o direito de excluírem previamente ou eliminar quaisquer membros individuais de qualquer um destes grupos

incluindo quaisquer subfaixas ou combinações de subfaixas dentro do grupo, caso devido a uma razão qualquer, os solicitantes escolham reivindicar menos do que a medida integral da descrição, por exemplo, para levar em conta uma referência que era ignorada pelos solicitantes na ocasião de depositar o pedido.

Em qualquer pedido na repartição de patente norte-americana, o abstrato deste pedido é apresentado para a finalidade de satisfazer as exigências do 37 C.F.R. § 1.72 e a finalidade declarada no 37 C.F.R. § 1.72(b) "para possibilitar que a repartição de Patente e Marcas dos Estados Unidos e o público geralmente possa determinar rapidamente a partir de uma inspeção superficial, a natureza e a essência da revelação técnica". Portanto, abstrato deste pedido não pretende ser usado para construir o escopo das reivindicações ou limitar o escopo do assunto em questão aqui revelado. Além disso, quaisquer títulos aqui empregados também não pretendem ser usados para construir o escopo das reivindicações ou limitar o escopo do assunto em questão aqui revelado. Qualquer uso do tempo gramatical passado para descrever um exemplo de outra forma indicado, construtivo ou profético, não pretende refletir que o exemplo construtivo ou profético foi realmente realizado.

Para qualquer composto particular aqui revelado, a estrutura geral apresentada também pretende abranger todos os isômeros e estereoisomeros conformacionais que podem surgir de um conjunto particular de substituintes, exceto indicado em sentido contrário. Assim, a estrutura geral abrange todos os enantiômeros, diastereomeros e outros isômeros óticos, seja nas formas enantiomérica ou racêmica, bem como misturas de estereoisomeros, conforme o contexto permite ou exige. Para qualquer fórmula particular que está sendo apresentada,

qualquer fórmula geral apresentada também abrange todos os isômeros conformacionais, regioisomeros e esteroisomeros que podem surgir de um conjunto particular de substituintes.

A presente revelação também é ilustrada com exemplos subsequentes que não devem ser interpretados de qualquer maneira como impondo restrições ao escopo específico. Ao contrário, deverá ficar claramente compreendido que é possível recorrer a vários outros aspectos e modalidades, modificações e equivalentes correlatos que, após a leitura da presente descrição, possam sugerir eles próprios perante qualquer pessoa média habilitada nesta técnica, sem abandonar o espírito da presente invenção ou escopo das reivindicações anexas.

Nos seguintes exemplos, exceto especificado em sentido contrário, as sínteses e o preparo descritos ali foram realizados em atmosfera inerte, como nitrogênio e/ou argônio. Solventes foram comprados de fontes comerciais e foram tipicamente secos antes do uso. Exceto especificações em sentido contrário, reagentes foram obtidos de fontes comerciais.

Procedimentos Experimentais Gerais

Procedimento Geral para Oligomerização de Alfa Olefina

Exceto especificado em sentido contrário, o procedimento geral empregado para a oligomerização da alfa olefina foi como segue. Alfa olefinas foram purgadas ou alfa olefinas foram submetidas a purga ou rinsagem empregando uma corrente de nitrogênio durante várias horas, depois foram secos em crivos moleculares 13x em regime de atmosfera inerte. Uma manta aquecedora foi empregada par aquecer um frasco contendo a amostra de olefina até a temperatura de reação desejada, e foi feita agitação para manter temperatura e mistura

uniforme. O frasco foi esvaziado a um borbulhador de óleo de acordo com praticas de segurança rotineiras. Ao usar um componente alquila de alumínio, o componente alquila de alumínio foi adicionado primeiro ao frasco, seguido de tolueno, olefina ou outras solução de hidrocarboneto do metaloceno (tipicamente 0.5 - 10 mg/ml). Subsequentemente, o ativador de óxido sólido quimicamente tratado (superácido sólido) foi depois adicionado. A ordem da adição desses reagente pode ser variada, porém o componente alquila alumínio foi tipicamente adicionado primeiramente para remover por lavagem qualquer umidade residual na olefina. A adição do catalisador ácido sólido geralmente não resultou em nenhuma exotermia discernível e caso observada uma reação exotérmica, as volumes do ativador e do catalisador poderão ser reduzidos para diminuir o exotermo inicial para menos de 5°C. Essas exotermias iniciais ligeiras tipicamente dissipariam após alguns minutos e a temperatura reacional cairia até o ponto de ajuste desejado onde foi mantido pela duração da reação. Todos os procedimentos foram realizados em condições de atmosfera inerte.

Para as reações de oligomerização de alfa olefina que foram realisadas em atmosfera de hidrogênio, este procedimento geral foi realizado em um reator Zipperclave™ da empresa Autoclave Engineers na pressão de hidrogênio desejada. Os produtos foram isolados pela redução da temperatura de reação e por adicionar poucos mililitros de água para destruir o catalisador residual. Caso necessário e/ou para facilidade de filtração, um solvente volátil como n-pentano foi adicionado, e os componentes catalisadores precipitados e os ácidos sólidos foram removidos por filtração. Foi empregada a destilação a vácuo para remover

componentes de peso molecular baixo e para prover o produto oligomérico destilado.

Viscosidade Brookfield

As viscosidades Brookfield de -8 °C, -20 °C, -26 °C, e -40°C de oligômeros alfa olefina, oligômeros hidrogenados ou PAO disponíveis foram determinados com ASTM D5133 nas temperaturas indicadas cujos resultados estão sendo comunicados em forma de centiPoise (cP).

Pesos Moleculares e Distribuições de Pesos Moleculares pelo Método de Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)

As médias dos pesos moleculares foram obtidas empregando-se um método de coluna única com uma coluna da Polymer Labs PL-gel MIXED-E. O tamanho de partículas integrante da coluna foi de 3 microns, e as dimensões da coluna eram de 300 mm x 7.5 mm. Foi usado um detector de índice refratário. Foi usado um padrão de calibração de poliestireno de 4 componentes com peso molecular 1000, 4000, 20,000, e 50,000 resultando em um ajuste quadrado em relação ao pontos de calibragem com um valor R-quadrático de 0.998. Esta curva de calibração foi usada par a gerar os dados do peso molecular para os exemplos mencionados.

Método DSC

Calorimetria de Escaneamento Diferencial (DSC) em forma de análise foi realizada em uma unidade Perquin-Elmer DSC-7, com uma taã de fluxo de 20 cc/min (centímetros cubos por minuto) de nitrogênio. O programa de temperatura usado foi como segue:

Manter por 5 min a -60°C;

Aquecer de -60°C a 100°C a 10°C/min;

Arrefecer de 100°C a -60°C a 10°C/min;

Manter a -60°C por 5 min; e

Aquecer de -60°C a 100°C a 10°C/min.

Estabilidade de Cisalhamento

O método de teste padrão para o estabilidade de cisalhamento foi determinado de acordo com ASTM D6278-07. Este método ASTM avalia a perda percentual de viscosidade para fluidos contendo oligômero, resultante da degradação oligomérica no dispositivo de bocal de cisalhamento alto, no qual são minimizadas efeitos térmicos ou oxidativo.

Estabilidade de Cisalhamento KRL

A estabilidade de cisalhamento KRL (20 horas) de oligômeros de alfa olefinas, oligômeros hidrogenados, ou PAO comercializado foram determinados de acordo com a DIN 51350, cujos resultados estão sendo informados como taxa ou percentual de perda de viscosidade.

Viscosidade Cinemática

Foi determinada a viscosidade cinemática de 100 °C e a viscosidade cinemática 40 °C de oligômeros alfa olefinas de acordo com a ASTM D445 ou D742 a temperaturas de 100 °C e 40 °C, cujos resultados estão sendo informados em centistokes (cSt).

Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade foi determinado de acordo com o procedimento ASTM D2270, usando as tabelas aqui integradas para os dados das viscosidades determinadas em 100 °C e 40 °C.

Ponto de Derramamento

O ponto de derramamento é uma medição da temperatura em que as AM ostras começam a fluir sob condições cuidadosamente controladas. O ponto de derramamento foi determinado conforme foi descrito na ASTM D 5950 ou D97, e os resultados

são informados em graus Centígrados. Quando óleos lubrificantes básicos apresentam pontos de derramamento baixos também provavelmente terão outras boas propriedades a baixa temperatura como um ponto de carga "nuvem", ponto de obstrução baixo de filtro frio, e giro de viscosidade a baixa temperatura.

Ponto de Fulgor

Os pontos de fulgor foram determinado empregando-se o método de Copo Aberto Cleveland (COC) (Cleveland Open Cup) de acordo com o método ASTM D92, com os resultados informados em graus Centígrados (°C).

Ponto de Combustão

Pontos de combustão foram medidos empregando-se o método de Copo Aberto Cleveland (COC) - Cleveland Open Cup - de acordo com a ASTM D92, com os resultados informados em °C.

Teste de Volatilidade Noack

Volatilidades de Noack foram medidas de acordo com a ASTM D5800 para determinar a perda por evaporação dos oligômeros hidrogenados PAOs comercializados em condições de serviço em regime de alta temperatura, sendo informados em percentuais de peso.

Teste de Estabilidade Oxidativa RPVOT

A estabilidade oxidativa RPVOT foi determinada de acordo com ASTM D2272. Este procedimento mede o tempo necessário para obter uma queda de 25.4 psi quando o oxigênio reage com os oligômeros hidrogenados ou amostra de PAO sob as condições designadas, sendo que o tempo mais longo reflete maior estabilidade oxidativa. As mostras são oxidadas em um veículo pressurizado em aço inoxidável com um a pressão inicial na presença de 0.5% de antioxidante Naugalube® APAN (fenil-α-naftilamina alquilatada) da empresa Chemtura

Corporation, um catalisador de cobre, e água, a uma temperatura de cerca de 150 °C, de acordo com a especificação do ASTM D2272.

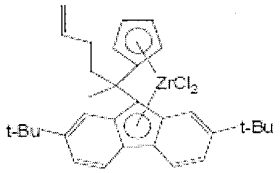
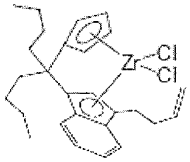
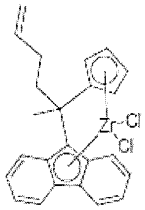
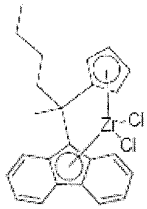
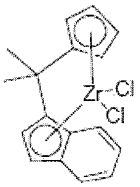
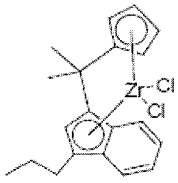
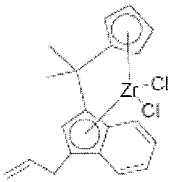
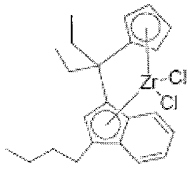
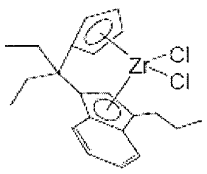
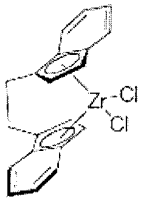
Componentes do Sistema Catalisador

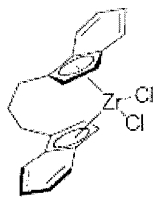
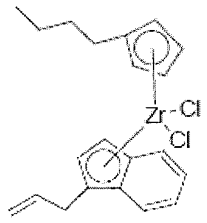
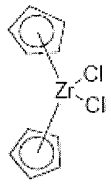
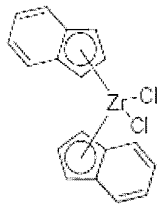
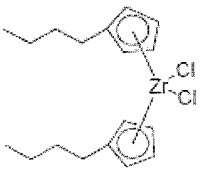
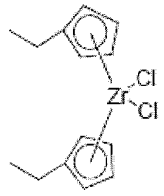
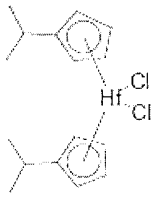
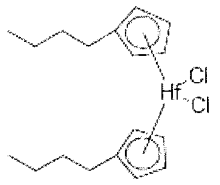
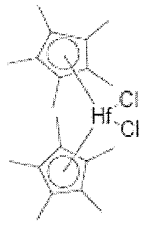
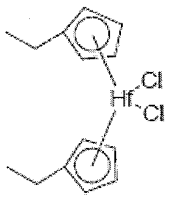
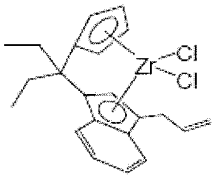
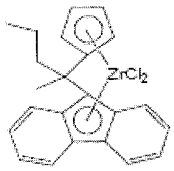
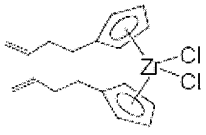
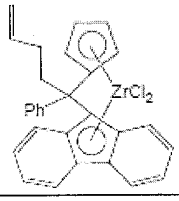
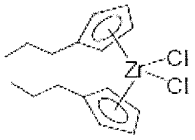
Numerosos processos para o preparo de compostos metaloceno foram comunicados que podem ser usados no preparo dos metalocenos aqui revelados. Por exemplo, as patente norte-americanas n ° 4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 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, 5,705,579, e 6,509,427 descrevem tais métodos, cada uma das quais é aqui incorporada por referência na sua totalidade. Outros processos para o preparo de compostos metaloceno foram informados em referências tais como: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaqui, T.; Nisida, A.; Fujisaqui, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; and Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; cada uma das quais é aqui incorporada por referência na sua totalidade. Além disso, processos adicionais pra o preparo de compostos metalocenos foram informados em: Journal of Organometallic Chemistry, 1996, 522, 39-54, que é aqui integrado por referência na sua totalidade. Os seguintes trabalhos também descrevem tais métodos:: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium, Zironium, and Hafnium, Academic; New York, 1974. ; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; and Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconio and -Hafnium Compostos; Halstead Press; New York, 1986; cada um dos quais é aqui integrado por referência na sua totalidade.

Compostos Metaloceno empregados para preparo Catalisador

Os métodos metaloceno empregados nos exemplos são fornecidos na **Tabela 1**, juntamente com designação de referência. Estas designações são empregadas em todo o trabalho para fazer referência aos metalocenos empregados nos exemplos.

Tabela 1. Metalocenos usados nos exemplos.

Designação dos Metalocenos	Estrutura	Designação dos Metalocenos	Estrutura
A		B	
C		D	
E		F	
G		H	
I		J	

K		L	
M		N	
O		P	
Q		R	
S		T	
U		V	
W		X	
Y			

A alumoxana metila modificada (MMAO) usada nos exemplos, é uma alumoxana metila isobutil-modificada sendo comercializada pela Akzo Nobel que tem a fórmula aproximada de $[(CH_3)_{0.7}(iso\text{-}C_4H_9)_{0.3}AlO]_n$ sendo empregada como solução tolueno.

EXEMPLO 1

Preparo de um suporte ativador fluorado sílica-alumina

A sílica alumina usada para preparar o suporte -ativador acídico fluorado sílica-alumina neste exemplo foi obtido da W.R. Grace como grau MS13-110, contendo 13% alumina, e possuindo um volume de poros de cerca de .2 cc/g e uma área de superfície de cerca de 400 m^2/g. Este material foi fluorado pela impregnação até a unidade incipiente com uma solução contendo difluoreto de amônia em uma quantidade suficiente para igualar 10% em peso da silica-alumina. Este material impregnado foi depois seco em um forno a vácuo durante 78 horas a 100 °C. As amostras de sílica-alumina assim fluoradas foram depois calcinadas como segue. Aproximadamente, 10 gramas da sílica-alumina fluorada foram colocados em um tubo de quartzo de 175 polegadas provido de um disco de quartzo sinterado no fundo. Enquanto a sílica-amina fluorada estava apoiada no disco, o ar seco foi soprado através do disco na taxa linear de cerca de 1.6 a 1.8 pés cúbicos padrão por hora. Um forno elétrico ao redor do tubo de quartzo foi usado pra aumentar a temperatura do tubo na faixa de cerca de 400 °C por hora até uma temperatura final de cerca de 450 °C. Nesta temperatura, a sílica-alumina foi deixada fluidizar durante 3 horas ao ar seco. Depois, a sílica-alumina foi coletada e armazenada em regime de nitrogênio seco tendo sido usada sem exposição a atmosfera.

EXEMPLO 2

Preparo de suporte ativador alumina clorada

10 mL de alumina Ketjen™ Grau B foram calcinados ao ar durante 3 horas a 600 °C. Após este passo de calcinação, a temperatura do forno foi reduzida para cerca de 400°C, e uma corrente de nitrogênio foi iniciada sobre o leito de alumina após o que 1.0 mL de tetracloreto de carbono foi injetado na corrente de nitrogênio e evaporou a montante do leito de alumina. Essa fase de gás CCl_4 foi transportada para o leito e foi ali reacionada com a alumina para cloretar a superfície. Este processo forneceu o equivalente de cerca 15.5 mmol de íon de cloreto por grama de alumina desidratada. Pós este tratamento de cloração, a alumina resultante apresentou cor branca.

EXEMPLO 3

Preparo de suporte-ativador alumina fluorada

A Alumina pode ser fluorada da mesma maneira que foi descrita no Exemplo 1 para sílica-alumina. A alumina fluorada pode depois ser calcinada, coletada e armazenada em nitrogênio seco de acordo com o procedimento do exemplo 1, para depois ser usada em exposição à atmosfera.

EXEMPLO 4

Preparo de suporte-ativador alumina sulfatada

Alumina da Ketjen™ L alumina, $(NH_4)_2SO_4$, em quantidade de 652 g, foi impregnada para um nível pouco além da unidade incipiente com uma solução contendo 137 g dissolvida em 1300 mL de água. Esta mistura foi depois colocada em um forno a vácuo e foi secada durante a noite a 110°C em metade de uma atmosfera do vácuo e depois foi calcinada em um forno de mufla a 300°C durante 3 horas, e depois a 450°C durante 3 horas, após o que o suporte ativado foi peneirado por um crivo de 80 malhas. O suporte foi depois ativado ao ar a

550°C durante 6 horas, após o que o óxido sólido quimicamente tratado foi armazenado em regime de nitrogênio até o uso.

EXEMPLO 5

Método preparatório de polialfa olefinas de alta viscosidade (PAOs) utilizando Metaloceno e combinações de ativador MMAO

Homooligomeros e cooligomeros (PAOs) alfa olefinas de alta viscosidade foram preparados empregando-se vários metalocenos e aluminoxa metila iso-butila modificada (MMAO) como componentes do sistema catalisador de acordo com o seguinte método geral com referência às corridas de oligomerização mostradas na **Tabela 2**.

Foi empregado um reator Zipperclave™ da empresa Autoclave Engineers para quaisquer reações de oligomerização requerendo hidrogênio. O catalisador indicado na **Tabela 2** foi dissolvido em uma pequena quantidade de tolueno em um tubo NMR que foi depois selado e ligado à haste misturadora do reator limpo e seco. O reator foi evacuado e depois foi carregado com a solução de olefina /MMAO.Uma carga parcial da pressão de hidrogênio foi introduzida e o misturador do reator foi ativado resultando em uma ruptura do tubo NMR e da ativação de catalisador. A pressão do hidrogênio foi depois aumentada até a pressão de reator desejada e foi alimentada "conforme a demanda" empregando-se um regulador TESCOM. Os produtos foram isolados, diluindo a mistura reacional em pentano e fazendo a filtração para remover componentes catalisadores seguido da remoção de agentes voláteis pela destilação e/ou evaporação para prover o PAO. Os dados da **Tabela 2** ilustram as condições de oligomerização e as propriedades de oligômero de alfa olefina que são fornecidas empregando metaloceno e com binações de ativador MMAO.

Tabela 2. Oligomerização e dados de oligômero para oligômeros alfa olefina (PAOs) preparados empregando metaloceno e combinações de ativador MMAO

Exemplo No.	Catalisador e quantidade (mg)	MAO taxa Al:Zr	Alimentação A (g)	H_2 (psig)	Ti (°C) $_{max}$(°C)	Aplicado. (%)	Mn	100°C visc. (cSt)	Ponto de Derramamento (°C)
5A	(7.2)	000	C8 (143), C14 (155)	00	1	5		44	29
B	(8.0)	000	C8 (286)	00	5 1		$_n$ = 7920	66	27
C	(3.0)	000	C8 (143)	5	5	1	$_n$ = 7590	372	18
D	(3.0)	000	C8 (143)	0	25 25	69	Mn = 9330	1119	-27
E	(5.7)	000	C8 (286)	600	25 41	-	Mn = 7090	931	-24

F	(10.0)	000	C8 (286)	0	25 60	91	Mn = 5290	562	-28
G	(9.5)	000	C10 (286)	0	25 40	-	Mn = 9840	917	-28
H	(18)	000	C12 (286)	0	25 40	-	Mn = 9480	437	-25
I	(6.0)	000	1-C14 (310) 1-C4 (240)	600	25 103	-	Mn = 3700 Mw = 12500	529	18
J	(4.0)	000	1-C14 (398) 1-C4 (120)	600	25 Desco- nhecido	-	Mn = 9980 Mw = 22000	-	3
K	(6.3)	000	1-C14 (310) 1-C4 (240)	0	75 75	-	Mn = 21200 Mw = 27300	-	-
L	(3.0)	000	1-C14 (155) 1-C4 (120)	300	25	-	-	774	-31
M	(6.0)	000	1-C14 (155) 1-C4 (115)	600	134	-	-	-	21
N	(6.0)	000	1-C14 (155) 1-C4 (125)	300	98	-	-	-	6
P	(7.2)	000	1-C14 (155) 1-C8 (143)	600	25 41	-	-	-	-6
Q	(6.0)	000	1-C14 (78) 1-C8 (215)	600	25 60	-	-	-	6

R	(6.0)	000	1-C14 (39) 1-C8 (250)	600	25	-	-	-	0
S	(6.0)	000	1-C14 (271) 1-C8 (38)	600	25 55	-	Mn = 10200 Mw = 24300	468	-11
T	(6.0)	000	1-C14 (271) 1-C8 (38)	600	25 44	-	Mn = 11700 Mw = 20500	-	-3
U	(6.0)	000	1-C14 (271) 1-C8 (38)	1000	25 43	-	Mn = 12900 Mw = 20900	-	-9

[A] C_8, 1-octeno; C_{10}, 1-deceno; C_{12}, 1-dodeceno; C_{14}, 1-tetradeceno.

EXEMPLO 6

Método preparatório para polialfa olefinas de alta viscosidade (PAOs), empregando combinações de metaloceno e óxido sólido, quimicamente tratados (SSA).

Homooligômeros e cooligômeros (PAOs) de alfa olefinas de alta viscosidade foram preparados, usando diferentes metalocenos e óxidos sólidos, quimicamente tratados (super ácidos sólidos, SSAs) como componentes do sistema catalisador, de acordo com o seguinte método geral, com referência às corridas de polimerização, mostradas na **Tabela 3**.

O metaloceno indicado na **Tabela 3** foi dissolvido ou aplicado de uma forma pastosa na alfa olefina seguido do

acréscimo do TIBA (solução 1M em hexanos) a temperatura ambiente. A mistura foi agira a temperatura ambiente por cerca de 2 minutos, o óxido sólido quimicamente tratado (SSA) foi depois acrescentado à mistura acima e a mistura resultante foi misturada durante o período indicado a temperatura ambiente antes de a reação de oligomerização ser bruscamente resfriada. As reações foram observadas como sendo acentuadamente exotérmicas. Em alguns casos, o produto bruscamente resfriado foi filtrado e depois destilado para remover o monômero não reacionado e alguns oligômeros leves como fração superior. As destilações foram realizadas a 210 °C a 0.1 torr a 1 torr por um tempo até que nenhum produto superior adicional foi colocado, durante mais 1 hora.

Tabela 3. Oligomerização e dados da oligomerização para polialfa olefinas (PAOs) preparadas empregando metalocenos e combinações de ativador ASA

Exemplo No.	Condições de Oligomerização						Dímero no produto oligomérico	Propriedades Oligoméricas Destiladas				Metaloceno Prod. (g/g)
	Metaloceno (Quant-mg)	Quant. Olefinas (gramas)	TIBA (mg)	f-SSA[A] (mg)	Olig. T(°C)	Tempo Olig. T(horas)		Rendimento Olig (gramas)	100°C Visc. (cSt)	Índice de Visc.	Pt Der (°C)	
A	(4.0)	e (13.6)	98	50	5-28	.5		2.1				
B	(3.2)	s (14.3)	98	50	5-28	.5		1.1				
C	(3.75)	8 (358)	20	60	20	-n		26	24	99	42	6,900
D	(2.86)	8 (358)	20	60	20	-n		58	59	14	42	5,200
E	(3.16)	8 (358)	20	20	20	-n		90	32	00	42	1,800
F	(3.15)	8 (358)	20	60	20	-n		51	56	07	38	9,700
G	(3.13)	8 (358)	00	50	20	-n	.8%	4%[C]	28	01	41	0,200
H	(3.04)	8 (358)	00	50	20	-n	.5%	4%[C]	26	99	45	7,400

I	(3.00)	8 (358)	20	60	15	-n		47	36	10	42	15,000
J	(12.9)	8 (358)	51	030	00	-n		77[D]	0.3	94		3,700
K	(12.6)	8 (358)	51	030	0	-n		16[D]	2.9	97	42	2,000
L	(8.4)	8 (358)	51	030	0	-n		02	.9	11		2,100
M	(11.3)	8 (358)	51	030	0	-n		90	2.9	69	60	5,700
N	(2.30)	8 (358)	20	88	05	-n	8.3	6%[C]	4.7	75	51	15,000
P	(0.75)	8 (358)	20	94	5	-n	.7	7%[C]	04	05	44	14,000
Q	(2.68)	8 (358)	20	88	10	-n	.2	7%[C]	1.9	86	48	1,300
R	(2.76)	8 (358)	20	88	20	-n	.9	3%[C]	01			9,400
S	(3.00)	8 (358)	20	88	0	-n	4.8	3%[C]	.3	57	72	4,900
T	(2.50)	8 (358)	20	88	10	-n	2.6	1%[C]	2.5	81	54	9,800

[A] f-SSA, silica-alumina fluorada

[B] o-n – durante a noite

[C] Conversão percentual para oligômeros, determinada pela cromatografia de gás

[D] Rendimento oligomérico não destilado

EXEMPLO 7

Controle de viscosidade e de ponto de derramamento empregando a temperatura de oligomerização para homooligômeros (PAOs) de 1-octeno polialfa olefina usando um metaloceno e uma combinação de óxido sólido quimicamente tratado

1-Octeno homooligômeros (PAOs) foram preparados empregando um sistema catalisador como sistema catalisador de 12.6 mg de metaloceno L, 1.03 g de sílica-alumina fluorada (f-SSA), e 850 mg de alumínio triisobutila para oligomerizar 360 g 1-octeno a um tempo de oligomerização de 16 horas A experiência demonstra que a variação da temperatura da oligomerização produz uma faia notável de produtos oligoméricos. Estes resultados são apresentados na **Tabela** 4. Essas corridas de batelada demonstram que a temperatura isoladamente pode empregada para controlar a viscosidade do produto e é possível produzir um 100 cSt

e/ou 40 cSt de alto valor em pregando o m esmo sistema catalisador.

Os pontos do derramamento desses produtos PAO apresentaram comparação favorável com um produtos comercializado (ExxonMobil SpectraSyn 100) citado na coluna final para fins de comparação.

Tabela 4 Dados sobre oligomerização e oligômero para alfa olefinas PAOs) preparadas empregando o mesmo metaloceno e ativador SSA a várias temperaturas

Exemplo [A,B]	7A	7B	7C	7D	PAO Comercializado
Temperatura de Oligomerização	70°C	80°C	90°C	100°C	n.a.
100°C Visc. (cSt)	157	109	72	24	100
40°C Visc. (cSt)	1270	901	605	156	1240
Índice de Viscosidade	242	221	199	187	170
Ponto de Derramamento (°C)	-48	-48	-48	-63	-30
Conversão (%)	88	88	77	98	n.a.

EXEMPLO 8

Método sintético em escala laboratorial para o preparo de oligômeros de olefina

Os seguintes procedimentos gerais foram empregados para produzir uma quantidade de oligômeros de olefina em escala laboratorial. Depois os oligômeros em questão foram destilados e hidrogenados para produzir um PAO. Dependendo no catalisador particular e nas condições este procedimento geral foi empregado para preparar os oligômeros de olefina que foram destilados e hidrogenados para prover PAO tendo 100% C viscosidades cinemáticas próximo de 40 cSt e 100 cSt. Os metalocenos específicos e condições de

oligomerização e dados de caracterização de oligômeros hidrogenados para cada corrida são indicados na **Tabela 5**. Caso necessário ou desejado, foram empregadas modificações menores do procedimento detalhado neste exemplo. Por exemplo, alguns metalocenos foram adicionados como uma pasta em 1-octeno devido à sua baixa solubilidade. Cada experiência na tabela 2 inclui uma referência à figura da patente que foi gerada a partir daquela experiência

Procedimento de Oligomerização A

Um frasco de gargalo múltiplo de 18-L foi envolto com uma manta aquecedora, um agitador e um funil de adição sólido carregado com sílica-alumina fluorada, (f-SSA - foi preparado conforme aqui descrito). Depois o frasco foi purgado com nitrogênio e seco fortemente por lavagem com triisobutilaluminio (TIBA). Após a remoção do produto de lavagem TIBA foi introduzida a olefina anídrica através de uma cânula para o interior do frasco. Depois a olefina foi aquecida até a temperatura de reação. Depois o frasco foi abastecido com o TIBA triisobutilaluminio seguido do metaloceno dissolvido em uma quantidade mínima da olefina. Toda a quantidade f-SSA foi depois adicionado sob agitação, resultando um exotermia de reação. A mistura reacional foi depois aquecida (ou foi deixada arrefecer) até a temperatura de reação desejada, sendo mantida nesta temperatura de reação desejada pelo tempo de reação desejado. Na conclusão do tempo de reação, a mistura reacional foi analisada em regime de cromatografia gasosa. Os resultados da análise de cromatografia gasosa foram indicados na **Tabela 5**. Os alquilas alumínio foram depois neutralizados com uma quantidade estequiométrica de água (por exemplo, 1 mole de água por mole de liga de alquila alumínio - aproximadamente 3:1 água:trialquilaluminio). O produto depois foi filtrado destilado e hidrogenado. As

propriedades dos produtos hidrogenados finais são informadas na **Tabela 5**.

Procedimento de Oligomerização B

Um frasco de gargalo múltiplo de 18-L foi envolto com uma manta aquecedora, um agitador e um funil de adição sólido carregado com sílica-alumina fluorada, (f-SSA - foi preparado conforme aqui descrito). Depois o frasco foi purgado com nitrogênio e seco fortemente por lavagem com triisobutilaluminio (TIBA). Após a remoção do produto de lavagem TIBA foi introduzida a olefina anídrica através de uma cânula para o interior do frasco. Depois a olefina foi aquecida até a temperatura de reação. Depois o frasco foi abastecido com o TIBA triisobutilaluminio seguido do metaloceno dissolvido em uma quantidade mínima da olefina. Toda a quantidade f-SSA foi depois adicionado sob agitação, resultando um exotermia de reação. Quando o conteúdo do frasco de reação alcançou a temperatura da reação, triisobutilaluminio (TIBA) foi depois alimentado no frasco reacional. Após a mistura contínua por poucos minutos, tipicamente 5-30, o metaloceno (dissolvido em uma quantidade mínima da olefina) e o f-SSA foram simultaneamente adicionados ao frasco reacional resultando em uma exotermia de reação. A mistura reacional foi depois aquecida (ou foi deixada arrefecer) até a temperatura de reação desejada, sendo mantida nesta temperatura de reação desejada pelo tempo de reação desejado. Na conclusão do tempo de reação, a mistura reacional foi analisada em regime de cromatografia gasosa. Os resultados da análise de cromatografia gasosa foram indicados na **Tabela 5**. Os alquilas alumínio foram depois neutralizados com uma quantidade estequiométrica de água. O produto depois foi filtrado destilado e hidrogenado. As propriedades dos produtos hidrogenados finais são informadas na **Tabela 5**.

Tabela 5. Processo de oligomerização e dados de caracterização da baia viscosidade e alta viscosidade de PAOs preparados de acordo com esta descrição

Número da Corrida										0	1	2
Condições de Oligomerização de Olefinas												
Método Oligomerização												
Catalisador												
mg de Catalisador	30	39	39	73	.0	1.3	2.6	21.9	7.5			5
f-SSA, g	9.5	0.9	1.8	3.9	.26	.03	.03	8.04	4.4	.26	.26	.03
TIBA, g	.4	5.5	5.5	6.1	.22	.85	.85	.02	.4	.22	.22	.85
Olefina	$-C_8$	$-C_8$	$-C_8$	$-C_8$	$-C_{10}$	$-C_8$	$-C_8$	$-C_8$	$-C_8$	$-C_8$	$-C_{10}$	$-C_8$
Carga de Olefina, g	1000	0000	0000	0000	70	58	58	1000	1000	58	70	58
Temperatura	5	0	0	0	35	0	00	21	21	20	20	21
Conversão da Olefina, % em peso	9.0	0.0	2.0	5.0			9	3.7	7.1			8[A]
Composição da Mistura da Reação Final												
Dímero, % em peso	4.4		.0					.1	.3			
Trímero, % em peso	.4											
Tetrâmero + % em peso	9.2		3.0					1.6	3.8			
1-Olefina em monômero não reacionado, % em peso	3.3							7.1	2.4			
Dados de produto destilado e hidrogenado												
Viscosidade cinemática 100°C, cSt	1.7	0.6	3.6	9.8	1	3.8	7	21.5	37.5	18	00.5	12.7
Viscosidade cinemática 40C°, cSt	49	35.4	52	26.8	89.1	60.3		256		140.1	63.6	
Ponto de Derramamento, °C	54	56	54	56	57	51		42		42	45	44

Índice de Viscosidade, VI	70	71	81	72	97	79	87	96.5		05	12	10
Peso Molecular, Mp					379	601				916	528	
Figura	A	A, 3			A	B	C	B	B	A	B	C

[A] Conversão percentual para oligômeros determinada pela cromatografia gasosa de oligômeros não destilados

Abreviações: 1-C_8, 1-octeno; 1-C_{10}, 1-deceno; Mp,

EXEMPLO 9

Misturas de PAO

Misturas PAO tendo viscosidade cinemática de 100 °C de 35.0 cSt, 38.8 cSt e 100 cSt foram preparados misturando-se PAOs produzidos nas corridas do Exemplo 8. Essas misturas PAO foram preparadas conforme ilustrado da **Tabela 6**.

A mistura **B-1** foi preparada misturando-se oligômeros hidrogenados do Exemplo 8 - Corrida 2, exemplo 8 - Corrida 3, , e Exemplo 8 - Corrida 4 conforme quantidades indicadas na Tabela 3. A mistura **B-2** foi preparada para ter uma viscosidade cinemática de 100 °C viscosidade cinemática próxima de 40 cSt (atual 38.8) misturando a mistura **B-1** e os oligômeros hidrogenados do Exemplo 8 - Corrida 8 nas quantidades indicadas na **Tabela 6**. A mistura **B-3** foi preparada para ter um viscosidade cinemática de 100 °C próxima de 100 cSt (atual 99.3) misturando a mistura **B-2** e os oligômeros hidrogenados do Exemplo 8 - Corrida 9 nas quantidades indicadas na **Tabela 6**.

Tabela 6. Misturas PAO

Mistura nº	**Mistura B-1**	**Mistura B-2**	**Mistura B-3**
Descrição		Mistura próximo de 40 cSt	Mistura próxima de 100 cSt
Mistura	42 % em peso Exemplo 8 - Corrida 2 38% em peso Exemplo 8 - Corrida 3 20% em peso Exemplo 8 Corrida 4	92% em peso Mistura **B-1** 8% em peso Exemplo 8 - Corrida 8	74.5% peso Exemplo 8 - Corrida 9 25.5% em peso **B-2**
100 °C Visc, cSt	35.0	38.8	99.3
40 °C Visc, cSt	280.9	318.6	992.5
Ponto de Derramamento °C	-53	-53	-42
Índice de Viscosidade, VI	172	173	193

Tabela 7 A tabela 7 registra as propriedades físicas e químicas do oligômero hidrogenado 1-octeno de PAO mistura **B-2** e PAO Mistura **B-3** informada na **Tabela 6**, e compara essas prorpiedades com PAO 40 e PAO 100 comercialmente disponíveis com base em 1-deceno.

Tabela 7. Comparação de mistura **B2** PAO próxima de 40 cSt e mistura **B3** PAO próxima de 100 cSt, com PAO 40 e PAO 100 comercializados

Propriedade física	Comercializado PAO 40	PAO Mistura **B-2**	Comercializado PAO 100	PAO Mistura **B-3**
Viscosidade cinemática 100℃ (212℉)	40	38.8	100	99.3
Viscosidade cinemática 40℃ (104℉)	395	319	1231	1014
Viscosidade Brookfield -8℃ (cP)	12,150	6,566	51,403	28,435
Viscosidade Brookfield 20℃ (cP)	45,465	20,025	Demasiado visco para medir	Demasiado visco para medir
Viscosidade Brookfield 26℃ (cP)	102,000	35,524	--	--
Índice de Viscosidade	147	173	167	191
Ponto de Derramamento, ℃ (℉)	-36	-53	-30	-42
Ponto de fulgor (COC), ℃ (℉)	281	246	283	281
Ponto de	318	287	330	330

Tabela 7. Comparação de mistura **B2** PAO próxima de 40 cSt e mistura **B3** PAO próxima de 100 cSt, com PAO 40 e PAO 100 comercializados

Propriedade física	Comercializado PAO 40	PAO Mistura **B-2**	Comercializado PAO 100	PAO Mistura **B-3**
combustão (COC), ℃ (℉)				
Volatilidade Noack, % em peso	2.5	--	2.3	--
Cristalização DSC	No	No	Sim, -40°C	Não
Gravidade específica	0.850	0.838	0.853	0.845
Aparência	Limpo & Claro	Limpo & Claro	Limpo & Claro	Limpo & Claro
Odor	NFO [A]	NFO [A]	NFO [A]	NFO [A]
RPVOT, (min)	1976	2375	1621	2943
Tacticidade por ^{13}C NMR (Catalisador)	Cr-Si	Sistema catalisador baseado em Metaloceno	Cr-Si	Sistema catalisador baseado em Metaloceno
mm	29.6%	32.6%	25.1%	40.6%
mr	42.7%	45.1%	34.5%	44.9%
rr	27.7%	22.3%	40.4%	14.5%

[A] No Sem odor estranho

Conforme visto com base dos dados comparativos da **Tabela** 7, a mistura **B-2** de PAO e a mistura **B-3** de PAO produzidas de 1-octeno apresentam viscosidade dinâmica menor nas mesmas temperaturas do que o PAO 40 e o PAO 100 comercializados e produzidos a partir de 1-octeno. Esta tendência também se reflete nos pontos de derramamento mais baixos e índices de viscosidade mais elevados da mistura PAO **B-2** e da mistura PAO **B-3**, produzidas de 1-octeno em comparação com PAO 40 e PAO 100 comercializados, produzidos com base em 1-deceno. Embora a mistura **B-2** PAO seja produzida com base 1-octeno tenha o ponto de fulgor e de combustão baixo do que o PAO 40 comercializado e produzido com 1-deceno, a mistura **B-3** PAO produzida de 1-octeno virtualmente possui ponto de fulgor e ponto de combustão idêntico ao PAO 100 comercializado e produzido com 1-deceno. A mistura **B-2** PAO e a mistura **B-3** PAO produziram de material de 1-octeno com volatilidades Noack menores (ASTM D-5800) do que o PAO 40 e PAO 100 comercializados e produzidos de 1-deceno. As volatilidades Noack menores refletem a menor perda evaporativa no serviço de alta temperatura, maior utilidade para redutor de desgaste, emissões reduzidas, consumo de óleo reduzido e economia de combustível aperfeiçoada da mistura **B-2** PAO e da mistura **B-3** PAO produzidas com 1-octeno do que comparado com o PAO 40 e 100 comercializados, tendo viscosidades cinemáticas similares. Conforme já abordado, os dados RPVOT ilustram as maiores estabilidades oxidativas da mistura **B-2** PAO e da mistura **B-3** PAO produzidas com um 1-octeno em comparação com os PAO comercializados, tendo viscosidades cinemáticas similares.

As alterações da viscosidade dinâmica (cP) como uma função da temperatura (°C) da mistura **B-2** PAO e da mistura B3 PAO, produzidos com 1-octeno foram examinadas e com

paradas com PAOs normalmente comercializadas tendo viscosidades cinemáticas similares. Por exemplo, a FIGURA 1 ilustra um conjunto da viscosidade dinâmica cP versus temperatura (°C) da mistura **B-2** PAO produzida de 1-octano e preparada de acordo com esta descrição, em comparação com PAO 40 comercializado tendo viscosidade cinemática semelhante. De modo parecido a FIGURA 2 ilustra o a viscosidade dinâmica (cP) versus temperatura (°C) de uma mistura **B-2** PAO produzida com um 1-octeno e preparada de acordo com esta descrição, em comparação com um PAO 100 comercializado tendo viscosidade cinemática semelhante. Os dados limitados para PAO 100 (linha **A**) resultam de ser alcançado o limite de torque do transdutor acústico no viscosímetro Brookfield. Em cada caso, a mistura **B-2** PAO e a mistura **B-3** PAO produzida de 1-octeno são caracterizados como tendo viscosidade dinâmica menor como PAO comercialmente disponível e produzido de 1-deceno com viscosidade cinemática semelhante.

A FIGURA 3 oferece resultados de um RPVOT (Teste de Oxidação em Veículo Pressurizado Rotativo)(Rotary Pressure Vessel Oxidation Test) da estabilidade de oxidação de várias PAOs medidas de acordo com a ASTM D2272. A imagem da estabilidade oxidativa da pressão de oxigênio (psig) versus o tempo (minutos) para ilustrar a estabilidade oxidativa comparativa da mistura **B-2** PAO e da mistura B-3 PAO preparados com 1-octeno empregando metaloceno e um sistema catalisador de óxido sólido quimicamente tratado, em comparação com PAOs comercializados preparados com 1-deceno, tendo viscosidades cinemáticas similares de 100 °C. Identificação de amostras: **A**, PAO Mistura B-2; **B**, oligômeros hidrogenados 1-octeno do Exemplo 8 - Corrida 8, hidrogenada a 210 °C; **C**, oligômeros hidrogenados 1-octeno do Exemplo 8 - Corrida 8, hidrogenada a 165 °C; **D**, comercializado PAO 40; **E**, PAO 100 comercializado. As

linhas **A** versus **D** ilustram as diferenças entre PAOs produzidos empregando sistemas catalisadores e/ou métodos desta descrição e de PAO comercializado, tendo viscosidade cinemática similar de 100 °C. As linhas **B** e **C** versus **E**, ilustram as diferenças entre PAOs produzidas empregando os sistemas catalisadores e/ou métodos desta revelação e PAO comercializado tendo viscosidade cinemática similar der 100 °C.

Os testes RPVOT da FIGURA 3 foram realizados na presença de antioxidantes Naugalube® APAN a 0.5% (fenyl-α-naftilamina alquilada) como concentração padrão de antioxidante. A rápida perda da pressão de oxigênio na porção quase vertical de cada curva corresponde ao esgotamento antioxidante e rápida oxidação da amostra. Entre outras ocorrências, esta figura ilustra as estabilidades oxidativas substancialmente maiores dos PAO produzidos empregando sistemas catalisadores e/ou métodos desta descrição, em comparação com o PAO comercializado, tendo viscosidades cinemáticas semelhantes ou correspondentes.

A FIGURA 4 ilustra o efeito do metaloceno do sistema catalisador sobre a viscosidade dinâmica do PAO produzido sistemas catalisadores e/ou métodos desta descrição. Assim sendo, a FIGURA 4 apresenta a viscosidade dinâmica (cP) versus temperatura (°C) na série de PAOs possuindo viscosidade cinemática de 100 °C similares, empregando diferentes sistemas catalisadores metalocenos e compara este comportamento dinâmico de viscosidade com aquele de polialfa olefina comercializada 40 cSt. As amostras da FIGURA 4 são como segue: **A**, Exemplo 8 - Corrida 5; **B**, Exemplo 8 - Corrida 6; **C**, Exemplo 8 - Corrida 7; **D**, PAO 40 comercializado; **E**, Mistura **B-2** PAO. Ver referências às **Tabelas 6** e **7** quando ao preparo e propriedades. De maneira similar, a FIGURA 5 apresenta a viscosidade dinâmica (cP)

versus temperatura (°C) de uma série de PAO tendo viscosidades cinemáticas de 100 °C preparadas empregando diferentes sistemas catalisadores de metaloceno e compara este comportamento de viscosidade dinâmica com aquele de polialfa olefina comercializada PAO 100 cSt. As amostras da FIGURA 5 são como segue: **A**, Exemplo 8 - Corrida 10; **B**, Exemplo 8 - Corrida 11; **C**, Exemplo 8 - Corrida 12; **D**, PAO 100 comercializada. Ver as **Tabelas 6** e **7** quanto ao preparo e propriedades de amostras.

EXEMPLO 10

Polialfa olefinas (PAOs) produzidas de 1-Hexeno e/ou Dodeceno

Oligômeros de olefina produzidos de 1-hexeno e 1-dodeceno polialfa olefinas (PAOs) foram preparados de maneira similar de acordo com os procedimentos gerais de acordo com dados nos Exemplos 8 e 9. As condições de reação escolhidas e as caracterizações de homooligômeros constam da **Tabela 8**.

Tabela 8. Preparo e propriedades (não hidrogenadas), de oligômeros de olefina 1-hexeno e 1-docedeno.

Corrida N°	**10-A**	**10-B**	**10-C**
Olefina	1-hexeno	1-hexeno	1-dodeceno
Alimentação de Olefina, em mL	500	500	500
Metaloceno	**K**	**G**	**C**
Ativador	f-SSA	f-SSA	MMAO
Ativador, g ou taxa molar	2.06	0.260	1000:1 Al:Zr
TIBA, g	1.7	0.220	0
Rendimento (destilado), g	--	263	--
Temperatura, °C	60	60	25
Temperatura máxima °C	65	--	40
Conversão para oligômeros, % peso	--	78%	--
100 °C Viscosidade cinemática, cSt	228	197.4	437
40 °C Viscosidade Cinemática, cSt	4348	3545	4445
Ponto de derramamento, °C	-42	-24	-25
Índice de Viscosidade	170	168	279

EXEMPLO 11

Polialfa olefinas produzidas empregando dicloreto bis(etilciclopentadienila) dicloreto zircônio / sistema catalisador f-SSA.

Um frasco de tamanho adequado de gargalos múltiplos foi revestido com uma capa aquecedora, um misturador superior e um funil sólido de abastecimento, contendo sílica-alumina fluorada (f-SSA). O frasco é purgado com nitrogênio e secado intensamente emprego uma pré-lavagem de TIBA. Depois a olefina foi abastecida no frasco com a cânula. A olefina foi aquecida até a temperatura de reação. Uma vez que o conteúdo do frasco alcançou a temperatura de reação desejada, o composto alquialumínio foi introduzido no frasco de reação. Após mistura continuada durante poucos minutos, tipicamente 5 a 30 minutos, de dicloreto de bis(etilciclopentadienila)zircônio dissolvido em uma quantidade mínima de reagente de olefina foi introduzido no reator ao mesmo tempo do f-SSA geralmente resultando em hexotermia. O conteúdo do frasco foi depois deixado arrefecer até a temperatura de reação desejada, sendo mantida a temperatura de reação durante a noite, conforme desejado, (aproximadamente 16 horas), emprego uma camisa aquecedora. Uma vez completado o tempo da reação, os alquilas de alumínio foram neutralizados pelo arrefecimento brusco da reação com uma quantidade estequiométrica de água. O produto é filtrado, destilado e hidrogenado de acordo com o procedimento mostrado no exemplo 8. A tabela 9 fornece informações sobre as coridas de oligomerização e as propriedades dos oligômeros hidrogenados. Note-se que a corrida empregando o alumoxano MMAO exigiu mais metalocenos do que as oligomerizações que empregavam o f-SSA como ativador.

Tabela 9 – Oligomerizações de Olefina empregando $(EtCp)_2ZrCl_2$

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6	Corrida 7	Corrida 8	Corrida 9	Corrida 10	Corrida 11	Corrida 12
Condições de Oligomerização de Olefina												
mg $(EtCp)_2ZrCl_2$	.75	.75	.75	.75	.75	.75	.75	.75	.75	.75	.75	.0
mg f-SSA	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	
mg Triisobutilalumínio	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Taxa MMAO Al:Zr	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	000
Adição de g C6	5	07	01									

Tabela 9 – Oligomerizações de Olefina empregando $(EtCp)_2ZrCl_2$

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6	Corrida 7	Corrida 8	Corrida 9	Corrida 10	Corrida 11	Corrida 12
Adição de g C14	13	51	57									
Adição de g C8				58	58	58	58	58	58	58		58
Adição de g C10												
Adição de g C12											58	
Taxa molar C14/C6	.0	.0	.33	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Temperatura	0	5	5	0	2	5	0	2	5	5	5	0
Temperatura máx.	0	6	6	1	4	6	2	4	8	5	7	3

Dados da Mistura da Reação Final												
C6 Conv. %	3.4	9.5	5.8									
C14 Conv. %	8.9	5.5	7.5									
Total Conv. %	0.6	9.7	2.1	1.4	8.9	6.8	9.5	9.6	2.0	2.5	1.3	3.0
Rel % dimer	.d.	.d.	.d.	.1	.3	.7	1.5	0.9	6.2	.4	.d.	9.2
Taxa Radioatividade C14/C6	.83	.83	.9									

Dados de Produtividade do Sistema catalisador												
Produtividade (g oligômero/g metaloceno)	337,000	333,000	392,000	38,900	424,000	414,000	427,000	428,000	439,000	394,000	388,000	131,000
Produtividade (g oligômero/mmol metaloceno)	117,000	116,000	137,000	135,000	147,000	144,000	149,000	149,000	150,000	137,000	135,000	45,500

Propriedades de Oligômeros Hidrogenados												
Viscosidade cinemática 100 ℃ (cSt)	84.0	115.0	153	146	130	104	61.2	64	30.1	66.8	54.3	12.3
Viscosidade cinemática 40 ℃ (cSt)	666	1082	1894	1487	1151	965	512	556	222	498	365	75
Ponto de Derramamento (℃)	-10	-20	-34	-42	-42	-44	-47	-47	-54	-50	-26	-65
Índice de Viscosidade	213	210	191	210	222	205	192	189	177	211	216	162

EXEMPLO 12

Método de planta piloto para o preparo de uma polialfa olefina tendo uma viscosidade cinemática de 100 °C de aproximadamente 40 cSt.

Foram preparadas várias bateladas de oligômero-octeno as quais, destiladas e hidrogenadas, apresentavam 100 °C de viscosidade cinemática de aproximadamente 40 cSt, empregando-se o seguinte procedimento. Oligomerização para cada batelada de reação de oligomerização são apresentadas na tabela 10.

Em uma atmosfera de nitrogênio seca uma amostra de 1,000 libras de 1-octeno seco (seco com alumina ativada a AZ-300) foi introduzido em um reator de batelada da planta piloto que tinha sido pré-seco pela contatação com tri-isobutil alumínio (TIBA). A amostra de octeno foi aquecida até temperaturas de 5 a 10 °C menores do que a temperatura de reação desejada, por meio de agitação. Depois, o reator foi alimentado com uma carga de 10% de solução de tri-isobutil alumínio em hexano. Esta mistura foi misturada durante 20 minutos após o que a sílica-alumina fluorada e energizada (f-SSA) e o $(\eta^5\text{-n-BuCp})_2ZrCl_2$ (composto **H**) se dissolveram em uma quantidade mínima de 1-octeno e que foi simultaneamente adicionada à mistura de 1-octeno/TIBA. Uma exotermia foi observada após o que a mistura da reação foi controlada até a temperatura de reação desejada pelo tempo desejado (tipicamente que a conversão de 1-octeno até tetrâmeros ou oligômeros mais altos pela cromatografia a gás de estar dentro de uma faixa de cerca de 70%-75%). Após este período, a mistura reacional foi arrefecida em cerca de 50 °C. A mistura reacional foi depois transferida até um tanque de ativação de catalisador onde a composição catalisadora foi bruscamente arrefecida com água tipicamente cerca de 4 onças. Esta mistura de oligômeros desativada foi depois agitada pelo menos 1 hora que o a

mistura de oligômero foi deixada arrefecer para a temperatura ambiente. A mistura reacional desativada foi depois filtrada para remover o sistema catalisador desativado. Informações específicas de reação para cada batelada de oligomerização são apresentadas na tabela 10.

A mistura do produto de oligomerização desativada e filtrada foi depois transferida para um ou dois conjuntos de destilação sendo feita a destilação a vácuo para remover a maioria do monômero não adicionado e resíduo de dímero. Os fundos destilados foram depois armazenados em tambores. A tabela 11 fornece informações para cada destilação da batelada de oligomerização de 1-octeno, ou seja, da respectiva reação.

Depois, os oligômeros destilados foram hidrogenados, carregando-se várias quantidades do produto oligomérico destilado em um reator com aproximadamente 60 libras do catalisador de níquel apoiado (HTC NI 500 RP, de Johnson Matthei). Os oligômeros foram hidrogenados a cerca de 180 °C e 430 psig até 500 psig de hidrogênio pra um índice de bromo inferior a 200. O produto hidrogenado foi depois filtrado para remover o catalisador de hidrogenação sendo armazenado em tambores. A tabela 12 fornece informações sobre a quantidade e as bateladas específicas de oligômeros destilados empregados para cada corrida de hidrogenação juntamente com as propriedades da batelada hidrogenada de oligômeros. O mapa 1 fornece um diagrama de fluxo indicando o destino dos oligômeros em toda a oligomerização (O), destilação (D) e hidrogenação (H).

Tabela 10. Dados de oligomerização da usina piloto para oligômeros olefina do exemplo 12

Tabela 10. Dados de oligomerização da usina piloto para oligômeros olefina do exemplo 12

Corrida de Oligomerização n°	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5
1-Octeno (lbs)	1000	1000	1000	1000	1000
Tri-isobutilalumínio (libras peso de 10% por peso, solução)	9.3	9.2	9.25	9.2	9.35
$(\eta^5$-n-BuCp$)_2ZrCl_2$ (gramas)	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
f-SSA (lbs)	4.1	3.92	3.88	4.1	4.0
Temperatura $(\eta^5$-n-BuCp$)_2ZrCl_2$ Adição (°C)	101	102	100	99	100
Temperatura Máxima de Exotermia (°C)	111	111	108	110	110
Temperatura de Oligomerização (°C)	105	108	108	110	110
Tempo de Oligomerização (Horas)	4.75	4.5	7.2	4.0	4.7
Conversão Total, Fim do Processo (%)†	74.25	74.37	73.48	72.08	69.99
Monômero (%)	9.46	5.87	9.32	7.25	4.36
Dímero (%)	11.86	14.16	11.84	14.59	17.99
Trímero (%)	4.43	5.60	5.36	6.08	7.66

† Conversão é o percentual de 1-octeno convertido para tetrâmero ou oligômeros mais altos.

Tabela 11. Dados de Destilação dos oligômeros 1-octeno produzidos no Exemplo 12.

Batelada Destilação nº	DD-1a	D-1b	D-2	D-3a	D-3b	D-4,5a	D-4,5b	D-4,5c	D-4,5d
Fonte oligômero	O-1	-1	O-2	O-3	O-3	O-4 + O-5	O-4 + O-5	O-4 + O-5	O-4 + O-5
Monômero (%)	0		0	0.01	0	0.50	0.61	0.35	0
Dímero (%)	0.73	.46	0.14	0.60	1.27	0.45	0.58	0.88	0.51
Trímero (%)	5.04	.34	5.75	7.29	6.36	7.26	5.16	7.05	8.55
Peso do Fundo Destilado (lbs.)	162.6	06.8	5 43	3 08.8	4 88.2	3 04.2	5 01.6	2 96.6	5 49.4

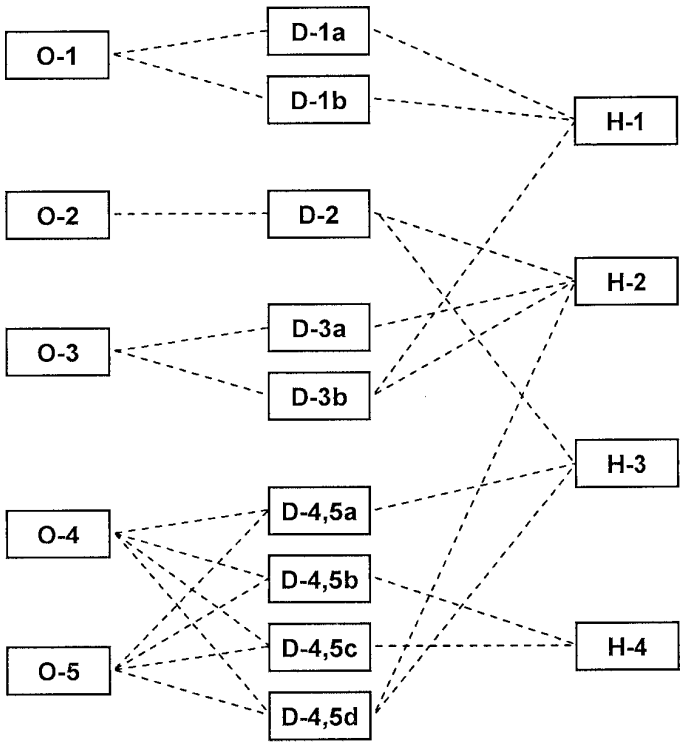
Ponto de Fulgor (°C)	257	58	2 48	2 34	2 62	2 48	2 61	--	2 61
Ponto de Combustão (°C)	298	99	2 97	2 91	2 94	2 78	2 92	--	2 94
Viscosidade 100°C (cSt)	44.23	4.23	3 7.18	3 4.71	3 6.85	3 0.94	3 4.03	3 2.20	3 2.61
Viscosidade 40°C (cSt)	381.1	80.2	3 07.8	2 79.8	3 04.3	2 43.1	2 77.0	--	2 61.1
Índice de Viscosidade (VI)	173	73	1 70	1 71	1 70	1 69	1 69	--	1 69

Tabela 12. Dados de Hidrogenação para Oligômeros destilados D-1a, D-1b, D-2, D-3a, D-3b, D-4, D-5a, D-5b, D-5c, e D-5d do Exemplo 12.

Hidrogenação nº	**H-1**	**H-2**	**H-3**	**H-4**
Batelada Destilação carga a Hidrogenação (lbs.)	**D-1a** (162.6) **D-1b** (606.8) **D-3b** (273.1)	**D-2** (422.4) **D-3a** (308.0) **D-3b** (213.4) **D-4,5d** (85.0)	**D-2** (116) **D-4,5a** (299) **D-4,5d** (456.8)	**D-4,5b** (496.2) **D-4,5c** (296.6)
Quantidade de PAO Hidrogenada (lbs.)	861	918.2	833.4	700
Viscosidade 100°C (cSt)	42.1	36.9	33.573	34.345

Mapa 1. Ação da amostra em toda a oligomerização (O), destilação (D), hidrogenação (H) e mistura (B).

Oligomerização (O) *Destilação (D)* *Hidrogenação (H)*



EXEMPLO 13.

Método de usina piloto para preparo de polialga olefina (HVPAO), nominalmente 100 cSt

Várias bateladas de oligômero 1-octeno, as quais ao serem destiladas e hidrogenadas, apresentariam uma viscosidade cinemática de 100 °C de cerca de 100 cSt foram preparados empregando-se o seguinte procedimento. Os dados de oligomerização para cada batelada de reação de oligomerização serão apresentados na tabela 13.

Em uma atmosfera seca de nitrogênio, uma amostra de 1,000 libras/peso de 1-octeno seco (seco com alumina

ativada a AZ-300) foi introduzida em um reator de batelada de usina piloto que tinha sido pré-seco pela contatação com tri-isobutil alumínio. A amostra 1-octeno foi aquecida até uma temperatura de 5 a 10 graus menor do que a desejada temperatura desejada de reação, com mistura. Depois, o reator foi carregado com uma solução a 10% (em hexano) de tri-isobutil alumínio. Depois, esta mistura foi agitada durante 20 minutos, após o que a sílica-alumina (f-SSA) energizada e fluorada e o $(\eta^5\text{-n-BuCp})_2ZrCl_2$ (composto H) se dissolveram em uma quantidade mínima de 1-octeno que foi adicionado à mistura de 1-octeno-TIBA. Uma exotermia foi observada após o que a mistura reacional foi controlada na temperatura de reação desejada pelo tempo de reação desejado (tipicamente que a conversão do 1-octeno para tetrâmeros ou oligômeros mais altas foi considerada cromatografia gasosa como estar dentro de uma faixa de cerca de 60%-75%). Após este período, a mistura reacional foi arrefecida em cerca de 50 °C. A mistura reacional foi depois transferida para um tanque de desativação de catalisador, onde a composição catalisadora foi bruscamente resfriada com água, tipicamente cerca de 4 onças. Essa mistura foi depois misturada pelo menos 1 hora e a mistura foi deixada resfriar até a temperatura ambiente. A mistura de reação desativada foi depois filtrada para remover o sistema catalisador desativado. Informações específicas de reação para cada batelada é apresentada na tabela 13. A mistura do produto de oligomerização desativado e filtrado foi depois transferida para um ou dois conjuntos de destilação sendo feita a destilação a vácuo para remover uma maioria de monômero não reacionado e volume de dímero superior. Os fundos de destilação foram depois armazenados em tambores. A tabela 14 fornece informação para cada destilação da batelada de oligomerização da reação 1-octeno.

Tabela 13. Dados de Oligomerização de Usina Piloto para Oligômeros Olefina do Exemplo 13.

Corrida Oligomerização nº	-6	O-7	O-8	O-9	O-10
1-Octeno (lbs)	1000	1000	1000	1000	1000
Tri-isobutil alumínio (lbs de 10%, por peso, solução)	10.3	9.2	9.2	9.3	9.2
$(\eta^5\text{-n-BuCp})_2ZrCl_2$ (gramas)	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
f-SSA (lbs)	4.06	3.84	3.88	4.02	3.52
Temperatura em $(\eta^5\text{-n-BuCp})_2ZrCl_2$ em adição (°C)	85	81	79	80	81
Temperatura máxima de Exotermia (°C)	88	89	87	86	86
Temperatura de Oligomerização (°C)	88	85	86	85	86
Tempo de Oligomerização (Horas)	4.12	7.9	8.72	5.3	7.33
Conversão Total, Término do Processo (%)[†]	60.7	85.8	78.8	84.2	84.1
Monômero (%)	27.4	6.2	10.0	8.9	7.3
Dímero (%)	9.3	5.8	8.6	5.0	6.4
Trímero (%)	2.6	2.2	2.6	1.9	2.2

[†] Um grupo Conversão é o percentual de 1-octeno convertido para tetrâmero ou oligômeros mais altos.

A mistura do produto de oligomerização desativado e filtrado foi depois transferida para um ou dois conjuntos de destilação sendo feita a destilação a vácuo para remover uma maioria de monômero não reacionado e volume de dímero superior. Os fundos de destilação foram depois armazenados em tambores. A tabela 14 fornece informação para cada destilação da batelada de oligomerização da reação 1-octeno.

Tabela 14. Dados de Destilação para Destilação de Oligômeros de 1-octeno produzidos no Exemplo 13.

Batelada Destilação N°	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10	D-11	D-12
Conte de Oligômero	O-6	O-7	O-8	O-6, O-7, 0-8	O-9	O-10	O-9, O-10
Monômero (%)	0	0	0	0	0	0	0
Dímero (%)	0.4	0.2	0.4	0.1	0	0.8	1.5
Trímero (%)	4.7	2.2	2.3	0.9	1.4	1.8	5.4
Peso dos Fundos Destilados (lbs.)	334.8	480.2	533.4	335.2	563.0	584.2	589.4
Ponto de Fulgor (°C)	266	299	259	291	292	285	-
Ponto de Combustão (°C)	317	334	315	332	333	326	-
Viscosidade 100°C (cSt)	86.08	113.5	114.4	132.92	153.78	104.62	131.77
Viscosidade 40°C (cSt)	-	1347.7	1066.4	1451.8	1594.7	1509.3	-
Índice de Viscosidade (VI)	-	205	205	221	215	201	-

Os oligômeros destilados foram depois hidrogenados, carregando-se várias quantidades de produto oligomérico em um reator com aproximadamente 60 libras do catalisador níquel apoiado (HTC NI 500 RP, da Johnson Matthei). Os oligômeros foram hidrogenados a cerca de 180 °C e 420 psig até 440 psig de hidrogênio. Depois do produto hidrogenado foi filtrado para remover o catalisador de hidrogenação sendo armazenado em tambores. A Tabela 15 fornece informações sobre a quantidade e as bateladas específicas de oligômeros destilados empregadas para cada corrida de hidrogenação juntamente com propriedades da batelada de oligômero hidrogenado.

Tabela 15. Dados da Hidrogenação para Oligômero Olefínico do Exemplo 13.

Hidrogenação Nº.	H-5	H-6	H-7	H-8
Batelada Destilação Carga em Hidrogenação (lbs.)	**D-6** (332.2) **D-7** (476.2) **D-8** (216.6)	**D-8** (406.0) **D-9** (332.4) **D-10** (61.6)	**D-10** (499.2) **D-11** (353.2)	**D-11** (225.0) **D-12** (585.4)
Quantidade de PAO (lbs.) Hidrogenada	882.8	900.0	852.4	810.4
Viscosidade 100°C (cSt)	115	134.9	149.5	140.4
Viscosidade 40°C (cSt)	1204	1430	1618	1504
Índice de Viscosidade	195	201	204	202
Ponto de Derramamento (°C)	-42	-	-	-
Ponto de Fulgor (°C)	266	-	-	-
Ponto de Combustão (°C)	300	-	-	-

EXEMPLO 14.

Mistura de PAOs de diferente viscosidade produzidas de 1-octeno

Quantidades dos oligômeros hidrogenados produzidos nos exemplos 12 e 13 foram misturadas para produzir PAOs tendo 100% de viscosidade cinemáticas de aproximadamente 40 cSt ou 100 cSt. A tabela 16 fornece informações sobre identidade e quantidades dos oligômeros hidrogenados (PAO) misturados e as propriedades finais de PAO misturado.

Tabela 16. Mistura para Oligômeros hidrogenados 1-octeno produzidos no Exemplo 12.

Mistura nº	B-4	B-5
Fontes PAO hidrogenadas (lbs.)	**H-1** (854.2) **H-2** (715.8) **H-3** (94.8) **H-4** (105.6) **H-5** (59.2)	**B-4** (29.6) **H-4** (93) **H-5** (817.8)
Viscosidade 100°C (cSt)	40.1	100.6
Viscosidade 40°C (cSt)	342.3	1007
Índice de viscosidade	169.7	193

EXEMPLO 15.

Método de usina piloto para preparo de polialfa olefina de viscosidade cinemática de 100 °C de aproximadamente 100 cSt

Em atmosfera de seca, uma amostra de 994 libras/peso de 1-octeno (seco) com alumina ativadas AZ-300 foi carregado em um reator de batelada de usina piloto que tinha sido pré-seca por contatação com tri-isobutil alumínio (TIBA). A amostra de 1-octeno foi aquecida até 70 °C com mistura. O reator foi depois carregado com 4.4 libras de uma solução a 10% de tri-isobutil alumínio em hexano (lbs TIBA) e 2.7 lbs de uma solução de 12.6% de alumínio tri-isobutil em hexano. Esta mistura foi depois agitada durante 5 minutos, após o que 717 gramas de sílica-alumina (f-SSA) fluorada em pó e 1.2 gramas de (η^5-etilCp)$_2$ZrCl$_2$)(composto P) dissolvidos em uma quantidade mínima de 1-octeno foi simultaneamente adicionada à mistura de 1-octeno/TIBA. Uma exotermia foi observada, após o que a mistura reacional foi controlada para 75 °C durante 8.33 horas. A mistura reacional foi depois transferida para um tanque de ativação de catalisador, onde a composição de catalisador foi bruscamente arrefecida com água, aproximadamente 4 onças. Esta mistura de oligômero desativado foi depois misturada ao menos durante 1 hora que se deixou arrefecer a mistura de oligômero até uma temperatura ambiente. A mistura reacional desativada foi depois filtrada para remover o sistema catalisador desativado. A análise GC de efluente do reator mostrou que continha 14.1% em peso de monômero, 7.6% em peso de dímero, 2.3% em peso de trímero. Um grupo Conversão do 1-octeno para oligômero mais elevada foi assim de 76%.

A mistura do produto de oligomerização desativa e filtrada foi depois transferida para um conjunto de destilação sendo destilado no vácuo para remover a maioria

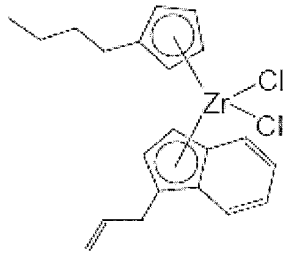
dos monômeros não reacionados e dímeros da composição. Os fundos de destilação foram depois armazenados em tambores. A análise GC do reator de hidrogenação efluente indicou que o oligômero destilado continha 0% de monômero em peso, 0.6% em peso de dímero, 3,2% em peso de trímero, e 96.2% em peso de oligômeros mais altos. Uma análise adicional do oligômero destilado indicou que oligômero tinha viscosidade cinemática de 100 °C e 97.4 cSt.

Os oligômeros destilados foram depois hidrogenados, carregando 530.4 libras peso do oligômero destilado em um reator com aproximadamente 80 libras peso do catalisador níquel apoiado (HTC NI 500 RP, de Johnson Matthei). Os oligômeros foram hidrogenados a cerca de 180 °C e 440 psig de hidrogênio. O produto hidrogenado foi depois filtrado para remover o catalisador de hidrogenação e armazenado em tambores. A análise do oligômero destilado indicou que o oligômero destilado tinha uma viscosidade cinemática de 100 °C de 105.3 cSt, uma viscosidade cinemática de 40 °C de 1066 cSt e um índice de viscosidade de 194.

EXEMPLO 16.

Controle de viscosidade em PAO e ponto de derramamento com temperatura de oligomerização para homo-oligômeros (PAO) de um 1-octeno

Os homo-oligômeros 1-octeno (PAO) foram preparados de acordo com o os exemplos gerais 8 ou 9 empregando metaloceno **L** (mostrado abaixo) em combinação com sílica alumina fluorada (f-SSA) empregando diferentes temperaturas de reação para cada corrida. Os resultados destas corridas são mostrados na tabela 17.



Composto L

Cada corrida de oligomerização foi conduzida empregando-se 360 g de 1-octeno, 12.6 mg de composto metaloceno F, 850 mg de TIBA (tri-isobutil alumínio), 1.03 g f-SSA sólido, e um tempo de corrida de 16 horas. Empregando o mesmo sistema de ativador metaloceno-catalisador de suporte e variando apenas a temperatura da oligomerização, foi produzida uma faixa notável de produtos PAO, Tabela 18.

Essas corridas de bateladas demonstram que a temperatura especificamente pode ser usada para controlar as viscosidades do produto de um PAO com este sistema catalisador metaloceno/SSA e métodos, e que é possível produzir uma distribuição de oligômero, a qual, ao ser hidrogenada, pode fornecer 100 cSt e/ou 40 cST PAO sem mistura. Conforme mostrado na tabela 17, os pontos de derramamento de produto são menores do que aqueles de PAO 40 e PAO 100 normalmente comercializadas.

Tabela 17. Dados de oligomerização e de oligômero para polialfa olefinas (PAO) de 1-octeno, use o mesmo metaloceno e ativados a diferentes temperaturas

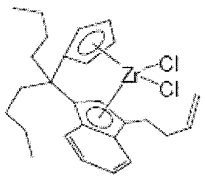
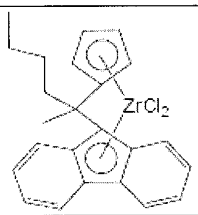
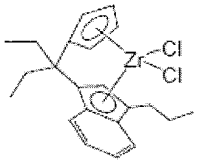
Corrida Nº.					Comercializado 100	Comercializado 40
Temperatura de oligomerização	0℃	0℃	00℃	10℃	--	--
Viscosidade 100°C, cSt	72	3	7	0	100	39
Viscosidade 40°C, cSt	773	73	77	50	1240	396
Índice de Viscosidade (VI)	17	97	75	93	170	147
Ponto de derramamento (°C)	42	42	57	76	-30	-36
Conversão para oligômeros (%)	8	7	8	8	n.a.	n.a.

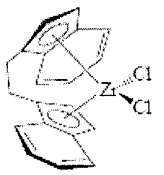
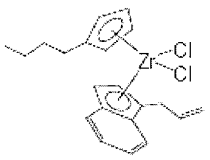
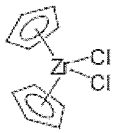
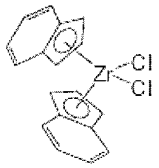
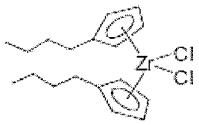
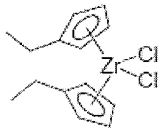
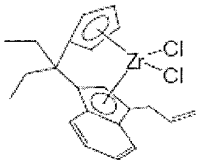
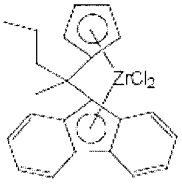
EXEMPLO 17

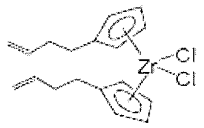
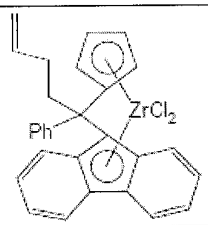
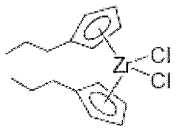
Outros sistemas catalisadores de metaloceno para polialfa olefinas da invenção (PAO).

Alguns exemplos adicionais representativos e não restritivos de sistemas catalisadores específicos baseados em metaloceno, são ilustrados na tabela 18 como representativas desta descrição. Estas combinações representativas podem ser usadas de acordo com os exemplos e de maneira geral de acordo com ETA revelação sendo fornecidos como combinações não restritivas.

Tabela 18. Exemplos de sistemas catalisadores específicos baseados em metaloceno para o preparo de PAO da invenção

Exemplo Número	Metaloceno	Ativador Óxido Sólido	Co-Catalisador e/ou Alquil Alumínio [A]
17-B		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-D		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-I		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA

17-J		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-L		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-M		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-N		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-O		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-P		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-U		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-V		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA

17-W		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-X		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA
17-I		Sílica-amina fluorada (f-SSA) alumina clorada ou alumina sulfatada	TIBA, TEA, TMA, MAO, MMAO, ou TBA

[A] Abreviações: TIBA, tri-isobutil alumínio; TEA, trietil alumínio; TMA, trimetil alumínio; MAO, metilaluminoxana; MMAO, isobutil-modificada metilaluminoxana; TBA, tri-n-butil alumínio

REIVINDICAÇÕES

1. Método de oligomerização, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

a) contatar um monômero de olefina alfa C_4 a C_{20} e um sistema catalisador, o sistema catalisador que compreende:

1) um metaloceno,

2) um primeiro ativador que compreende um óxido sólido tratado quimicamente, compreendendo um óxido sólido tratado com um ânion retirador de elétrons, em que: o óxido sólido é selecionado a partir de sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstatos, titânio, zircônio, magnésio, borio, óxido de zinco, seus óxidos mistos ou misturas disso; e o ânion retirador de elétrons é selecionado a partir de fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorossulfato ou qualquer combinação destes; e

3) um segundo ativador que compreende um composto organoalumínio tendo a fórmula: $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$ em que X^{10} é independentemente um hidrocarbil C_1 a C_{20}, X^{11} é independentemente um haleto, um hidreto, ou um hidrocarboxido C_1 a C_{20}, e n é um número de 1 a 3; e

b) a formação de um produto de oligômero sob condições de oligomerização, em que o produto de oligômero tem um ponto de fluidez menor que 0°C.

2. Método de oligomerização, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o metaloceno compreende um metaloceno tendo a fórmula $X^{21}X^{22}X^{23}X^{24}M^1$, em que:

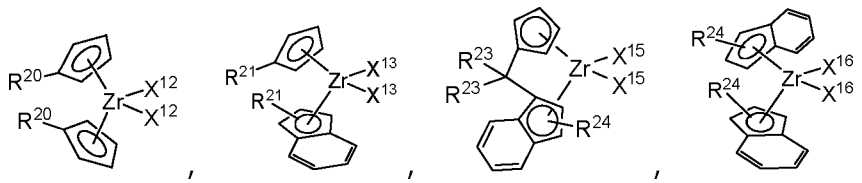
M^1 é Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, ou W,

X^{21} e X^{22} são ligantes $\eta^{x\geq 5}$ com ligação pi substituídos ou não substituídos opcionalmente conectados por um grupo de ligação, e

X^{23} e X^{24} independentemente são um haleto, um hidrocarbóxido C_1 a C_{20}, um hidrocarbil C_1 a C_{30}, ou um

triidrocarbilsilóxi C_3 a C_{20}.

3. Método de oligomerização, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o metaloceno possui uma fórmula:



ou qualquer combinação da mesma, em que

i) cada R^{20}, R^{21}, R^{23}, e R^{24} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquil C_1 a C_{20}, ou um grupo alquil C_1 a C_{20}, e

ii) cada X^{12}, X^{13}, X^{15}, e X^{16} é independentemente F, Cl, Br, ou I.

4. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o óxido sólido tratado quimicamente compreende alumina fluoretada, alumina clorada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, ou qualquer combinação destas.

5. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o óxido sólido tratado quimicamente compreende sílica-alumina fluoretada.

6. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o segundo ativador compreende um trialquilalumínio, um alquilalumínio sesquihaleto, um alquilalumínio haleto, ou qualquer combinação destes.

7. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o segundo ativador compreende um trialquilalumínio.

8. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de alfa olefina compreende uma alfa olefina normal

C_6 a C_{16}.

9. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de alfa olefina compreende pelo menos 80% em peso de uma alfa olefina normal C_8.

10. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de alfa olefina e o sistema catalisador são contatados pelas etapas de contatar simultaneamente o monômero de alfa olefina, o metaloceno, o primeiro ativador e o segundo ativador.

11. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de alfa olefina e o sistema catalisador são contatados pelas etapas de:

(1) contatar o monômero de alfa olefina e o segundo ativador para formar uma primeira mistura;

(2) contatar a primeira mistura com o primeiro ativador para formar uma segunda mistura; e

(3) contatar a segunda mistura com o metaloceno.

12. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de alfa olefina e o sistema catalisador são contatados pelas etapas de:

(1) contatar o monômero de alfa olefina e o segundo ativador para formar uma mistura; e

(2) contatar simultaneamente o primeiro ativador e o metaloceno com a mistura.

13. Método de oligomerização, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que as condições de oligomerização compreendem uma temperatura que varia entre 50 °C a 165 °C.

14. Método para produzir uma polialfaolefina,

caracterizado pelo fato de que compreende:

a) contatar um monômero de alfa olefina C_4 a C_{20} e um sistema catalisador, o sistema catalisador conforme definido na reivindicação 1 compreendendo:

1) um metaloceno, e

2) um primeiro ativador que compreende um óxido sólido tratado quimicamente, compreendendo um óxido sólido tratado com um ânion que retira elétrons, em que: o óxido sólido é selecionado a partir de sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstatos, titânio, zircônio, magnésio, borio, óxido de zinco, seus óxidos mistos ou misturas disso; e o ânion que retira elétrons é selecionado a partir de fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, fluorofosfato, fluorossulfato ou qualquer combinação destes; e

3) um segundo ativador que compreende um composto organoalumínio tendo a fórmula: $Al(X^{10})_n(X^{11})_{3-n}$, em que X^{10} é independentemente um hidrocarbil C_1 a C_{20}, X^{11} é independentemente um haleto, um hidreto, ou um hidrocarbóxido C_1 a C_{20}, e n é um número de 1 a 3;

b) formar um produto de oligômero que compreende dímeros, trímeros, e oligômeros superiores sob condições de oligomerização;

c) separar um efluente de reação de oligomerização que compreende o produto de oligômero para fornecer um produto de oligômero pesado, em que pelo menos uma porção do monômero de alfa olefina, dímeros, ou trímeros é removida do efluente de reação de oligomerização para formar o produto de oligômero pesado; e

d) hidrogenar o produto de oligômero pesado para fornecer uma polialfaolefina, em que o produto final tem um ponto de fluidez menor que 0°C.

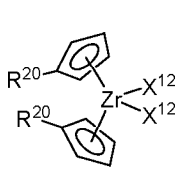
15. Método para produzir uma polialfaolefina, de acordo

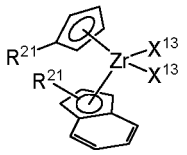
com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que

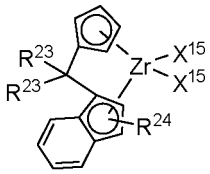
1) o monômero de alfa olefina compreende uma alfa olefina normal C_6 a C_{16};

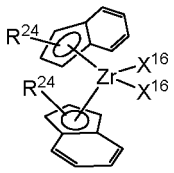
2) o sistema catalisador compreende:

i) o metaloceno tendo uma fórmula:



,


,


,


,

ou qualquer combinação destes, onde

(1) cada R^{20}, R^{21}, R^{23}, e R^{24} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquil C_1 a C_{20}, ou um grupo alquil C_1 a C_{20}, e

(2) cada X^{12}, X^{13}, X^{15}, e X^{16} é independentemente F, Cl, Br, ou I;

ii) o primeiro ativador compreende uma alumina fluoretada, alumina cloretada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, ou qualquer combinação destas,

iii) o segundo ativador compreende um trialquilalumínio, um alquilalumínio sesquihaleto, um haleto alquilalumínio, ou qualquer combinação destes;

3) o monômero de alfa olefina e o sistema catalisador são contatados em:

i) uma razão molar de alumínio do composto de organoalumínio para o metal do metaloceno, que é uma razão molar de Al:metal que varia de 50:1 a 500:1,

ii) uma razão em peso do primeiro ativador para metaloceno variando de 100:1 a 1.000:1, e

iii) uma razão em peso de alfa olefina para metaloceno variando de 1.000:1 a 100.000.000; e

4) as condições de oligomerização compreendem uma temperatura de 90 °C a 120 °C.

16. Método para produzir uma polialfaolefina, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que

1) o monômero de alfa olefina compreende pelo menos 80% em peso de uma alfa olefina normal C_8,

2) a polialfaolefina compreende:

i) menos do que 0,5% em peso de monômero de alfa olefina hidrogenado,

ii) menos do que 1% em peso de dímeros hidrogenados, e

iii) pelo menos 88% em peso de oligômeros superiores hidrogenados; e

3) a polialfaolefina possui:

i) uma viscosidade cinemática a 100 °C maior do que 0,25 cm^2/s (25 cSt),

ii) um índice de viscosidade maior do que 155,

iii) um ponto de fluidez inferior a -35 °C, e

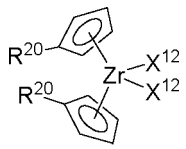
iv) nenhuma cristalização discernível conforme determinado pela varredura diferencial de calorimetria usando ASTM D 3418.

17. Método para produzir uma polialfaolefina, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que

1) o monômero de alfa olefina consiste essencialmente de uma alfa olefina normal C_8;

2) o sistema catalisador compreende:

i) o metaloceno tendo a fórmula



, onde

(1) cada R^{20} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquil C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenil C_1 a C_{10}, e

(2) cada X^{12} é independentemente Cl ou Br;

ii) o primeiro ativador compreende uma sílica-alumina fluoretada, e

iii) o segundo ativador compreende um trialquilalumínio;

3) o monômero de alfa olefina e o sistema catalisador são contatados em:

i) uma razão molar de alumínio do composto de organoalumínio para o metal do metaloceno, que é uma razão molar de Al:metal variando de 50:1 a 500:1,

ii) uma razão em peso do primeiro ativador para metaloceno variando de 100:1 a 1.000:1, e

iii) uma razão em peso de alfa olefina para metaloceno variando de 1.000:1 a 100.000.000;

4) as condições de oligomerização compreendem uma temperatura de 90 °C a 120 °C;

5) a polialfaolefina compreende:

i) menos do que 0,5% em peso de monômero de alfa olefina hidrogenado,

ii) menos do que 1% em peso de dímeros hidrogenados, e

iii) pelo menos 88% em peso de oligômeros superiores hidrogenados; e

6) a polialfaolefina possui:

i) uma viscosidade cinemática a 100 °C de 0,3 cm²/s a 50 cm²/s (30 cSt a 50 cSt),

ii) um índice de viscosidade maior do que 155,

iii) um ponto de fluidez inferior a -40 °C, e

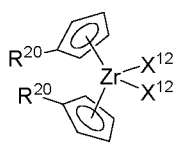
iv) nenhuma cristalização discernível conforme determinado pela varredura diferencial de calorimetria usando ASTM D 3418.

18. Método para produzir uma polialfaolefina, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que

1) o monômero de alfa olefina consiste essencialmente de uma alfa olefina normal C_8;

2) o sistema catalisador compreende

i) o metaloceno tendo a fórmula



, onde

(1) cada R^{20} é independentemente um hidrogênio, um grupo

alquil C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenil C_1 a C_{10}, e

(2) cada X^{12} é independentemente Cl ou Br;

ii) o primeiro ativador compreende uma sílica-alumina fluoretada; e

iii) o segundo ativador compreende um trialquilalumínio;

3) o monômero de alfa olefina e o sistema catalisador são contatados em

i) uma razão molar de alumínio do composto de organoalumínio para o metal do metaloceno, que é uma razão molar de Al:metal variando de 50:1 a 500:1,

ii) uma razão em peso do primeiro ativador para metaloceno variando de 100:1 a 1.000:1, e

iii) uma razão em peso de alfa olefina para metaloceno variando de 1.000:1 a 100.000.000;

4) as condições de oligomerização compreendem uma temperatura de 70 °C a 90 °C;

5) a polialfaolefina compreende:

i) menos do que 0,5% em peso de monômero de alfa olefina hidrogenado,

ii) menos do que 1% em peso de dímeros hidrogenados, e

iii) pelo menos 88% em peso de oligômeros superiores hidrogenados; e

6) a polialfaolefina possui:

i) uma viscosidade cinemática a 100 °C de 0,8 cm^2/s a 1,4 cm^2/s (80 cSt a 140 cSt),

ii) um índice de viscosidade maior do que 155,

iii) um ponto de fluidez inferior a -35 °C, e

iv) nenhuma cristalização discernível conforme determinado pela varredura diferencial de calorimetria usando ASTM D 3418.

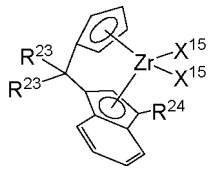
19. Método para produzir uma polialfaolefina, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que

1) o monômero de alfa olefina consiste essencialmente em

uma alfa olefina normal C_8;

2) o sistema catalisador compreende:

i) o metaloceno tendo a fórmula



, onde

(1) cada R^{23} e R^{24} é independentemente um hidrogênio, um grupo alquil C_1 a C_{10}, ou um grupo alquenil C_1 a C_{10}, e

(2) cada X^{15} é independentemente Cl ou Br;

ii) o primeiro ativador compreende uma sílica-alumina fluoretada; e

iii) o segundo ativador compreende um trialquilalumínio;

3) o monômero de alfa olefina e o sistema catalisador são contatados em:

i) uma razão molar de alumínio do composto de organoalumínio para o metal do metaloceno, que é uma razão molar de Al:metal variando de 50:1 a 500:1,

ii) uma razão em peso do primeiro ativador para metaloceno variando de 100:1 a 1.000:1, e

iii) uma razão em peso de alfa olefina para metaloceno variando de 1.000:1 a 100.000.000;

4) as condições de oligomerização compreendem uma temperatura de 110 °C a 140 °C;

5) a polialfaolefina compreende:

i) menos do que 0,5% em peso de monômero de alfa olefina saturado,

ii) menos do que 1% em peso de dímeros saturados, e

iii) pelo menos 88% em peso de oligômeros superiores saturados; e

6) a polialfaolefina possui:

i) uma viscosidade cinemática a 100 °C de 0,8 cm^2/s a 1,4 cm^2/s (80 cSt a 140 cSt),

ii) um índice de viscosidade maior do que 155,

iii) um ponto de fluidez inferior a -35 °C, e

iv) nenhuma cristalização discernível conforme determinado pela varredura diferencial de calorimetria usando ASTM D 3418.

20. Método para produzir uma polialfaolefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 19, **caracterizado** pelo fato de que a polialfaolefina é recuperada.

21. Método para produzir uma polialfaolefina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 19, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda misturar a polialfaolefina com pelo menos uma segunda polialfaolefina.

22. Método para produzir uma polialfaolefina, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que

a) a segunda polialfaolefina possui uma viscosidade cinemática a 100 °C de pelo menos 0,1 cm²/s (10 cSt) de diferença em relação a polialfaolefina;

b) a segunda polialfaolefina é produzida usando um monômero diferente do utilizado para a polialfaolefina; ou

c) a segunda polialfaolefina possui uma viscosidade cinemática a 100 °C de pelo menos 0,1 cm²/s (10 cSt) de diferença em relação a polialfaolefina e a segunda polialfaolefina é produzida usando um monômero diferente do utilizado para a polialfaolefina.

FIG. 1

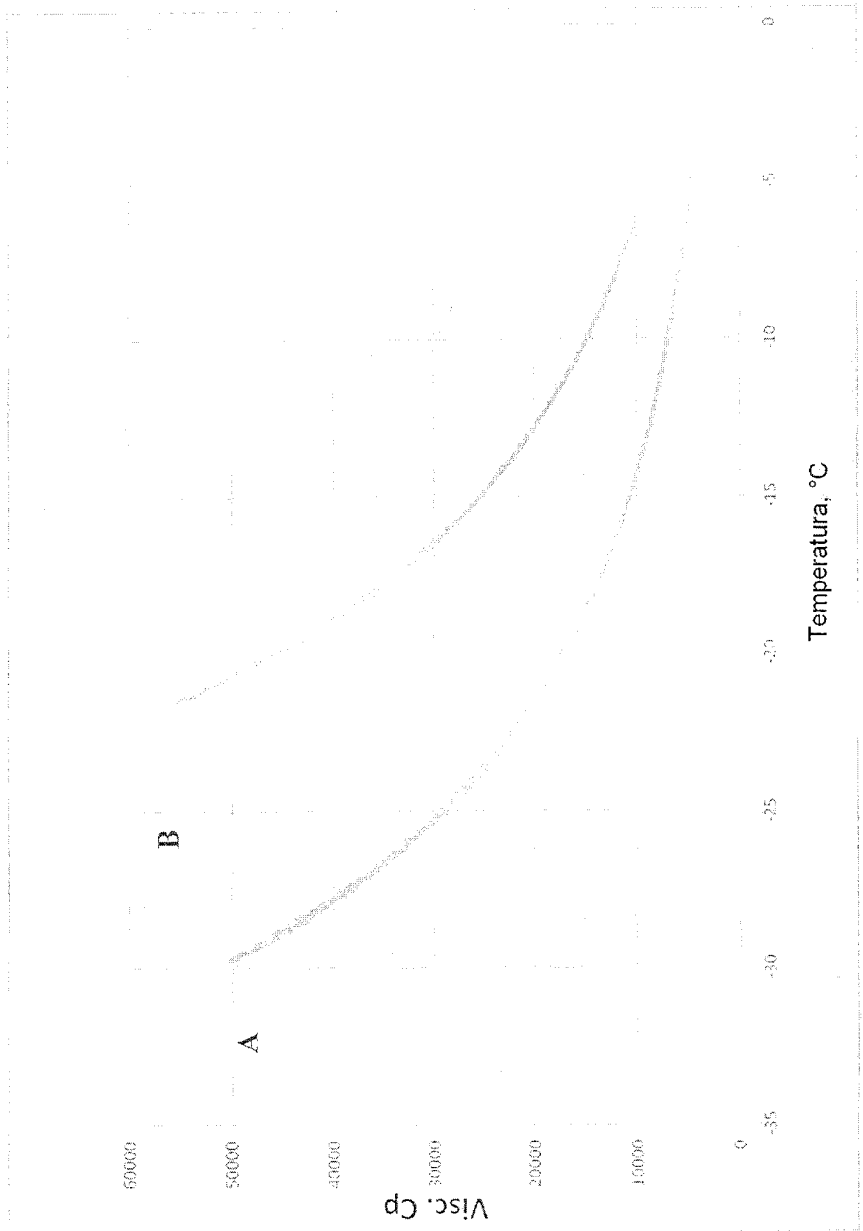
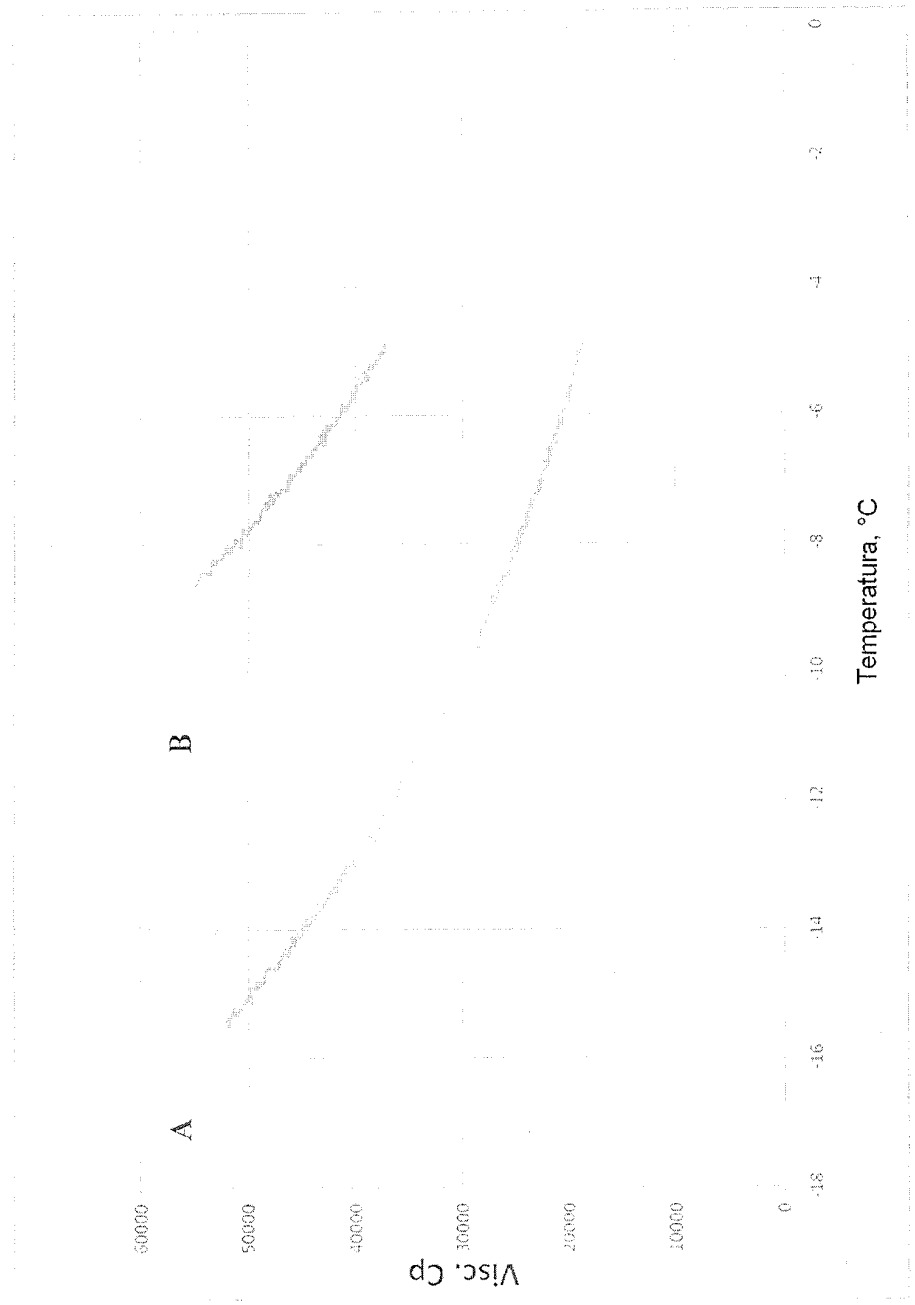

Visc. Cp
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
A
B
-35
-30
-25
-20
-15
-10
-5
0
Temperatura, °C

FIG. 2


Visc. Cp
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
-18
-16
-14
-12
-10
-8
-6
-4
-2
0
Temperatura, °C
A
B

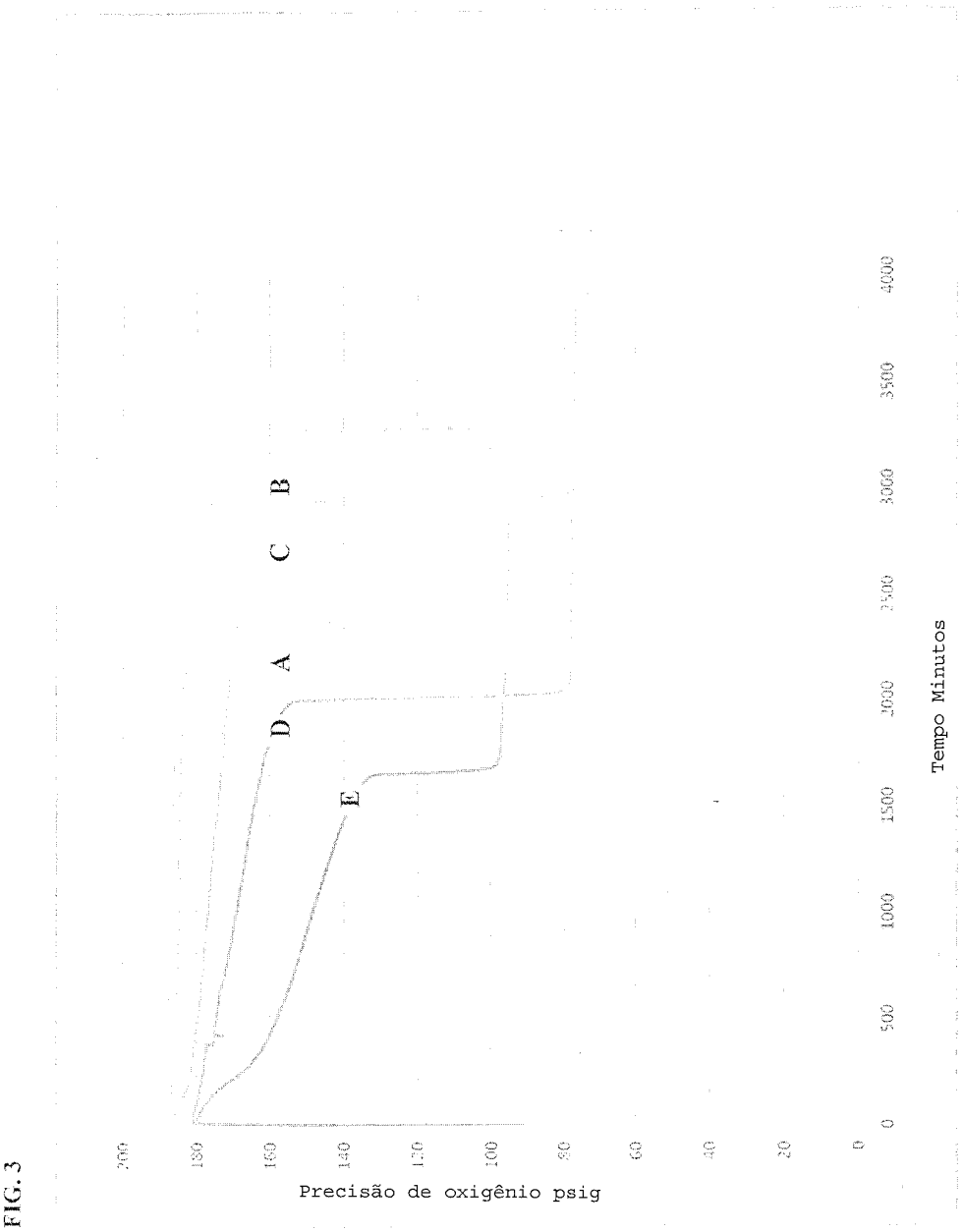

A
B
C
D
E
Precisão de oxigênio psig
Tempo Minutos
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

FIG. 3

FIG. 4

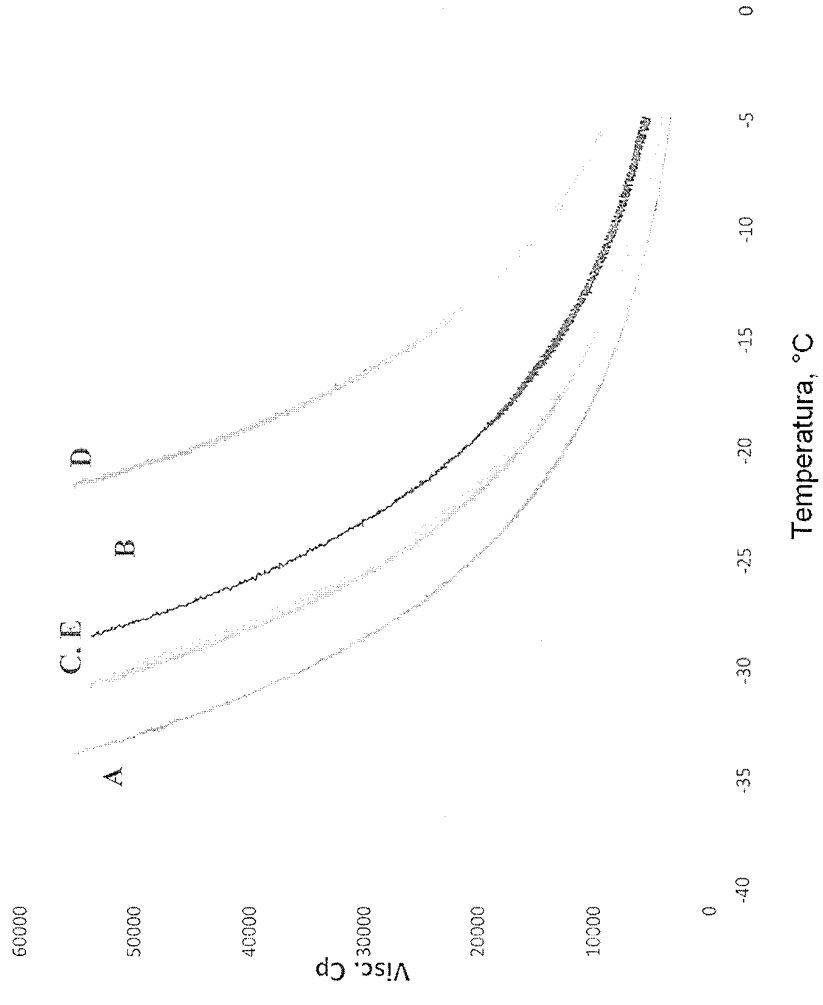
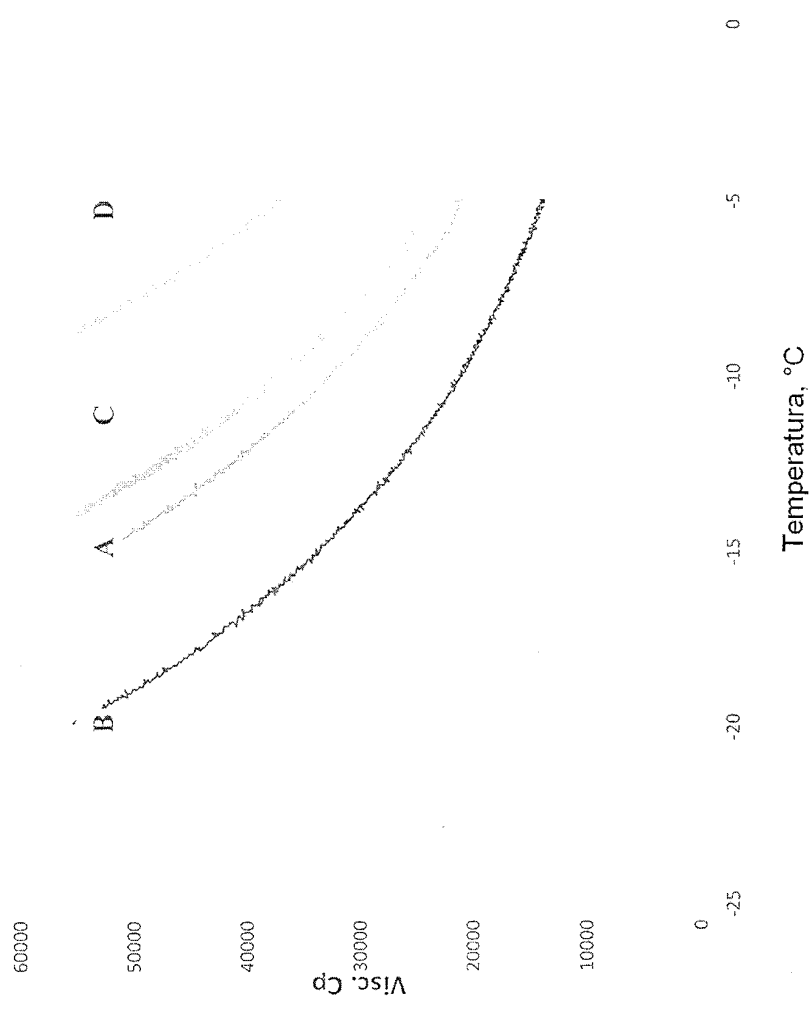

Visc. Cp
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
-40
-35
-30
-25
-20
-15
-10
-5
0
Temperatura, °C
A
C, E
B
D

FIG. 5


Visc. Cp
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
0
-5
-10
-15
-20
-25
Temperatura, °C
A
B
C
D

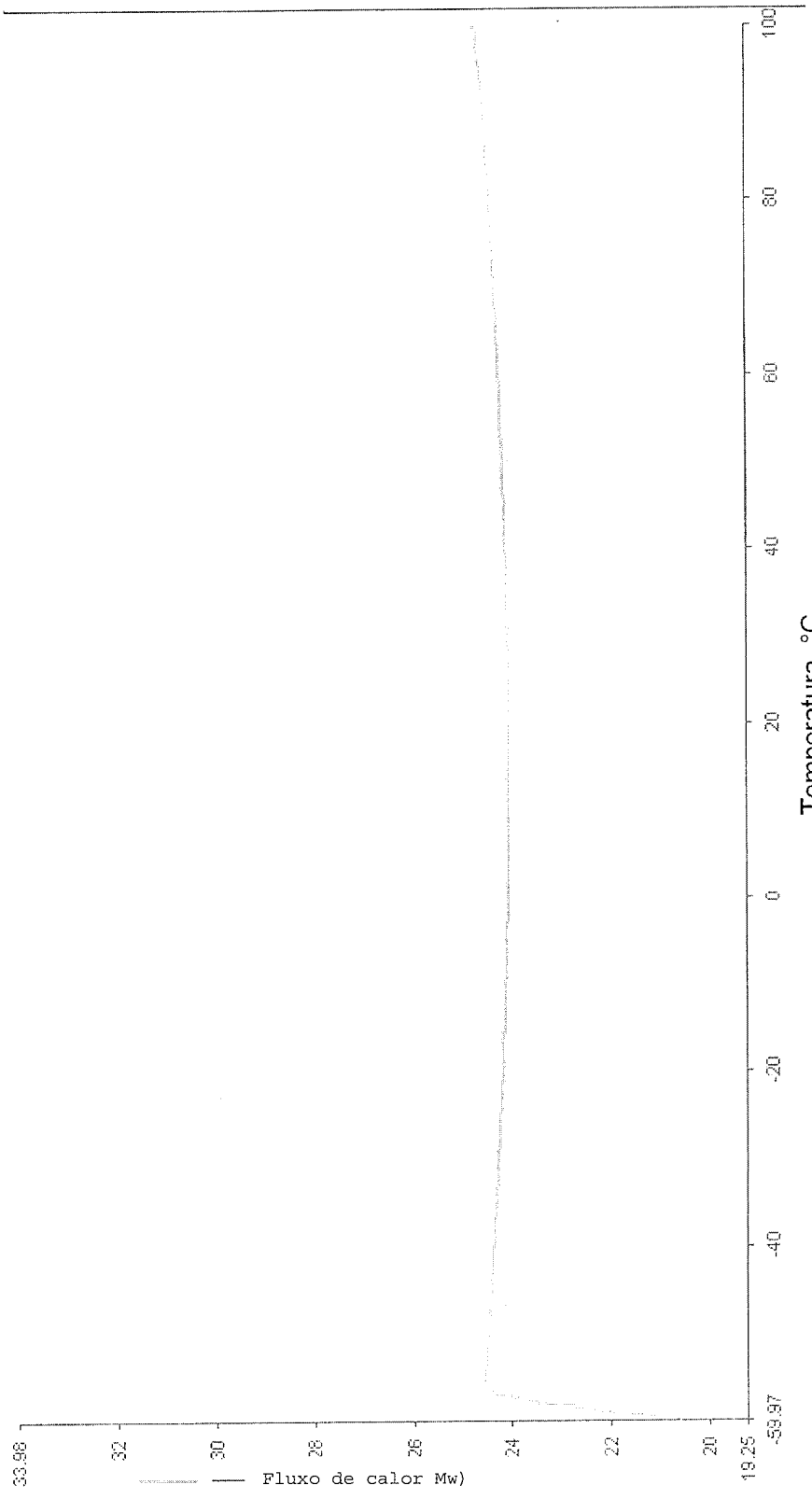

33.98
32
30
28
26
24
22
20
19.25
-59.97
-40
-20
0
20
40
60
80
100
Temperatura, °C
Fluxo de calor Mw)

FIG. 6

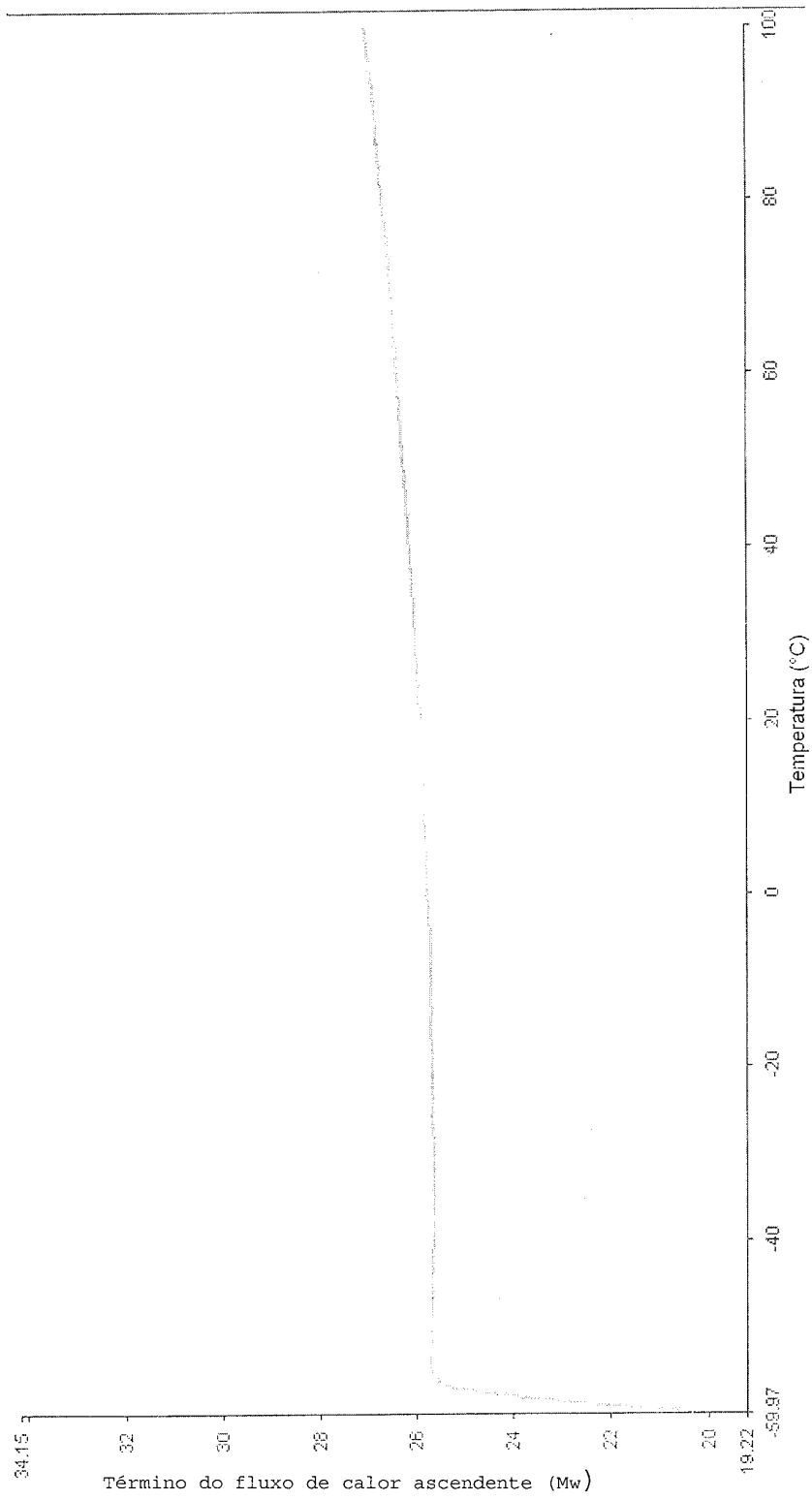

Término do fluxo de calor ascendente (Mw)
34.15
32
30
28
26
24
22
20
19.22
-59.97
-40
-20
0
20
40
60
80
100
Temperatura (°C)

FIG. 7

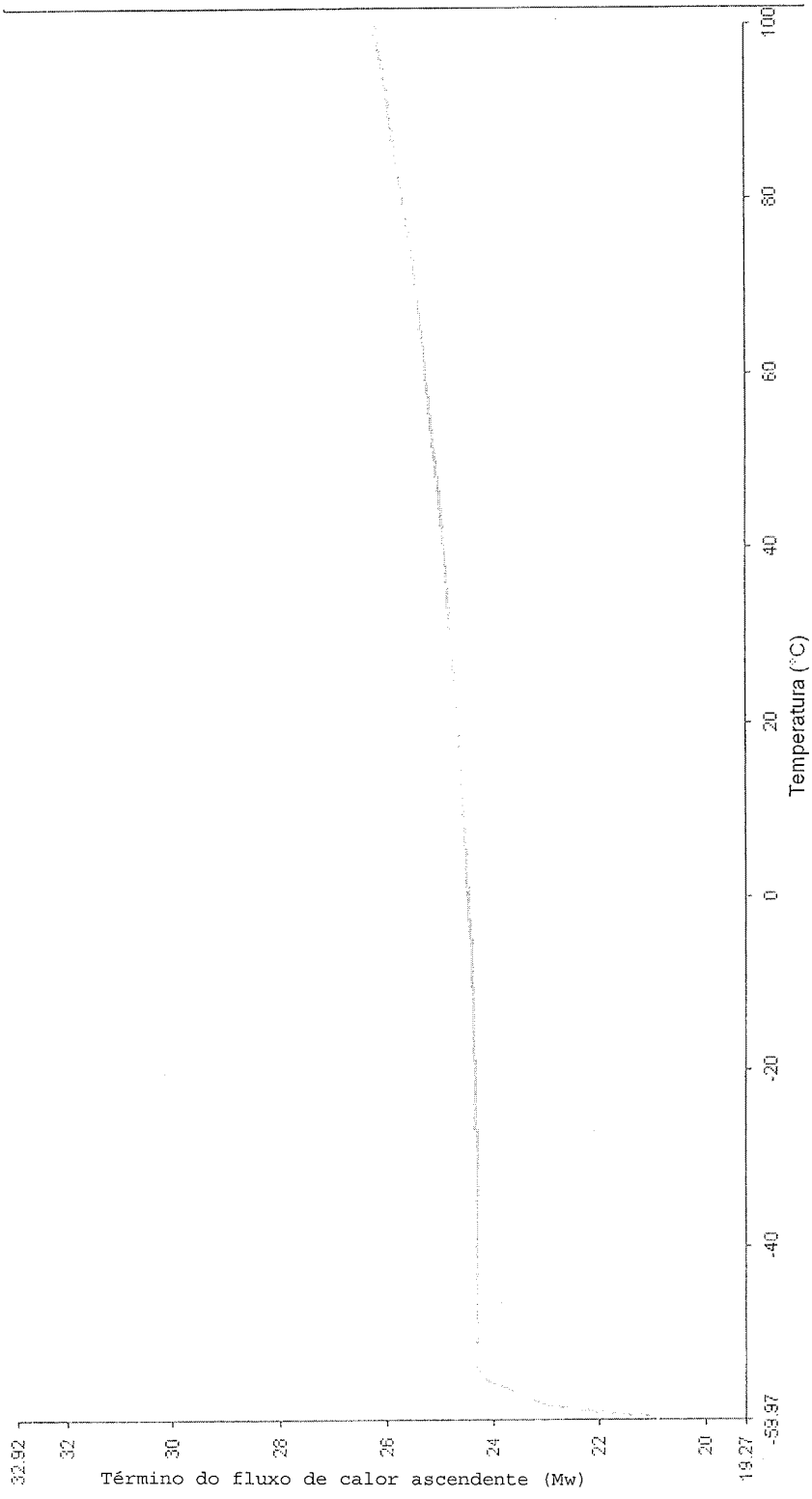

Término do fluxo de calor ascendente (Mw)
32.92
32
30
28
26
24
22
20
19.27
-59.97
-40
-20
0
20
40
60
80
100
Temperatura (°C)

FIG. 8

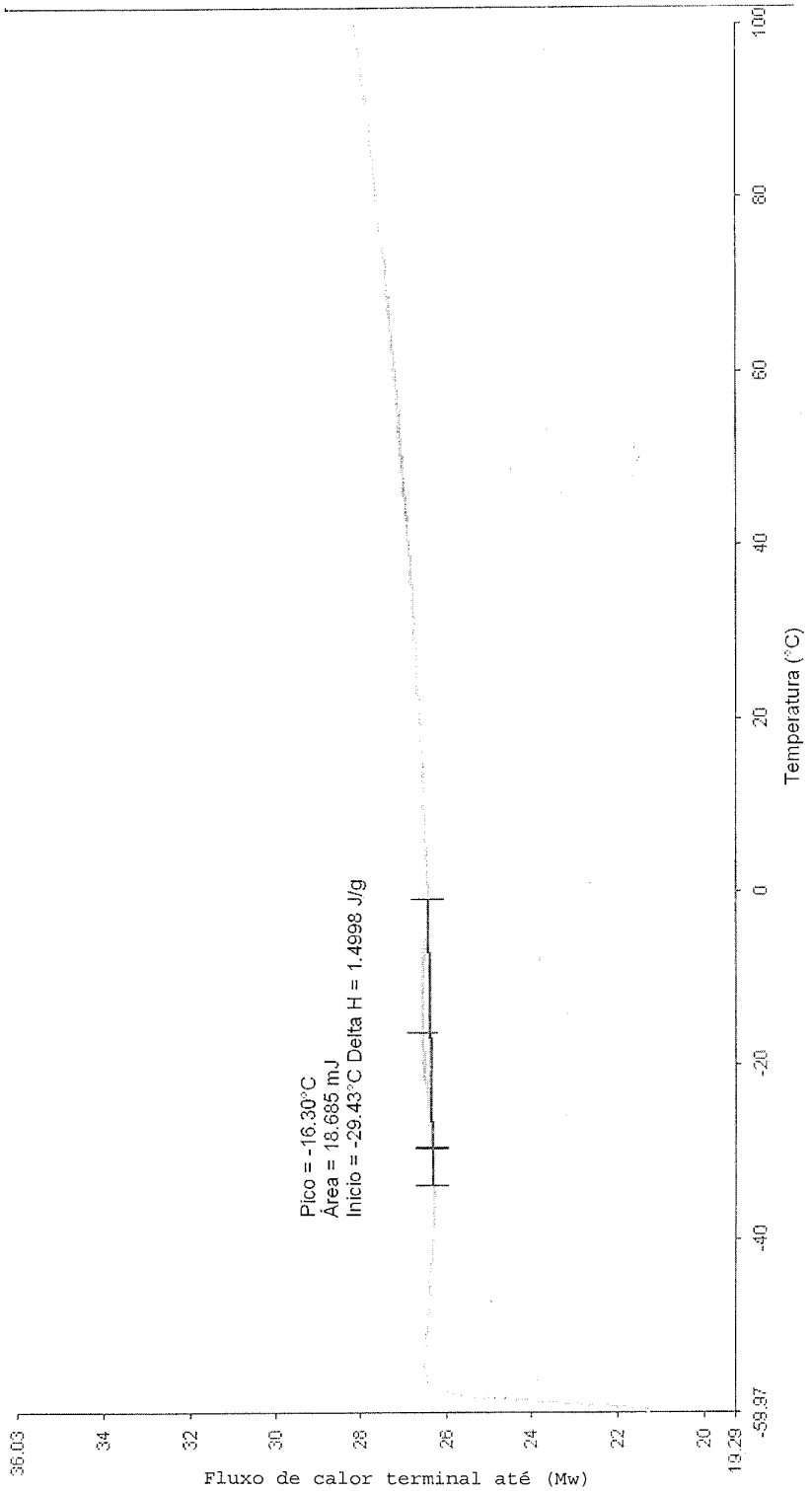

Pico = -16.30°C
Área = 18.685 mJ
Início = -29.43°C Delta H = 1.4998 J/g
Fluxo de calor terminal até (Mw)
Temperatura (°C)
36.03
34
32
30
28
26
24
22
20
19.29
-59.97
-40
-20
0
20
40
60
80
100

FIG. 9

FIG. 10

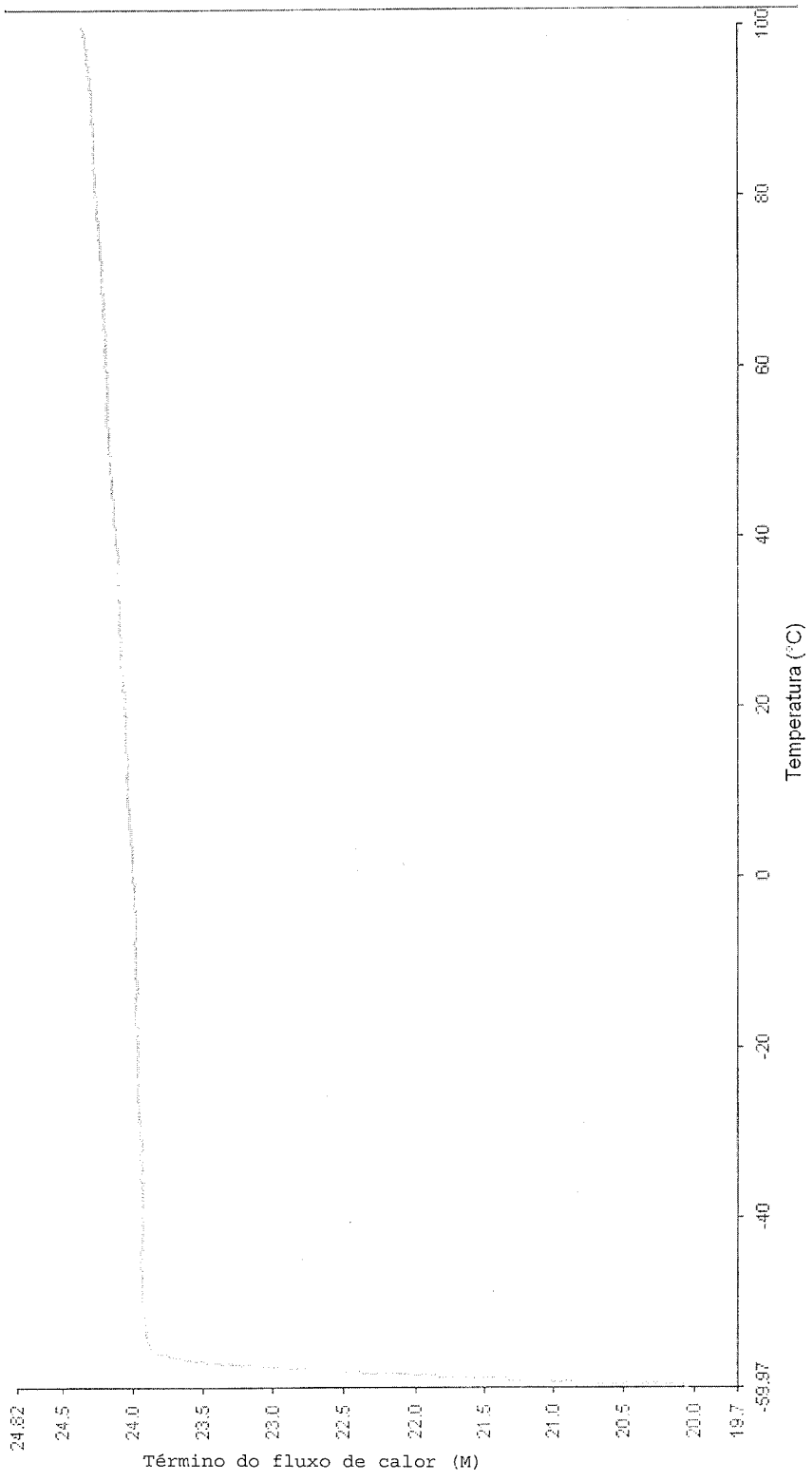
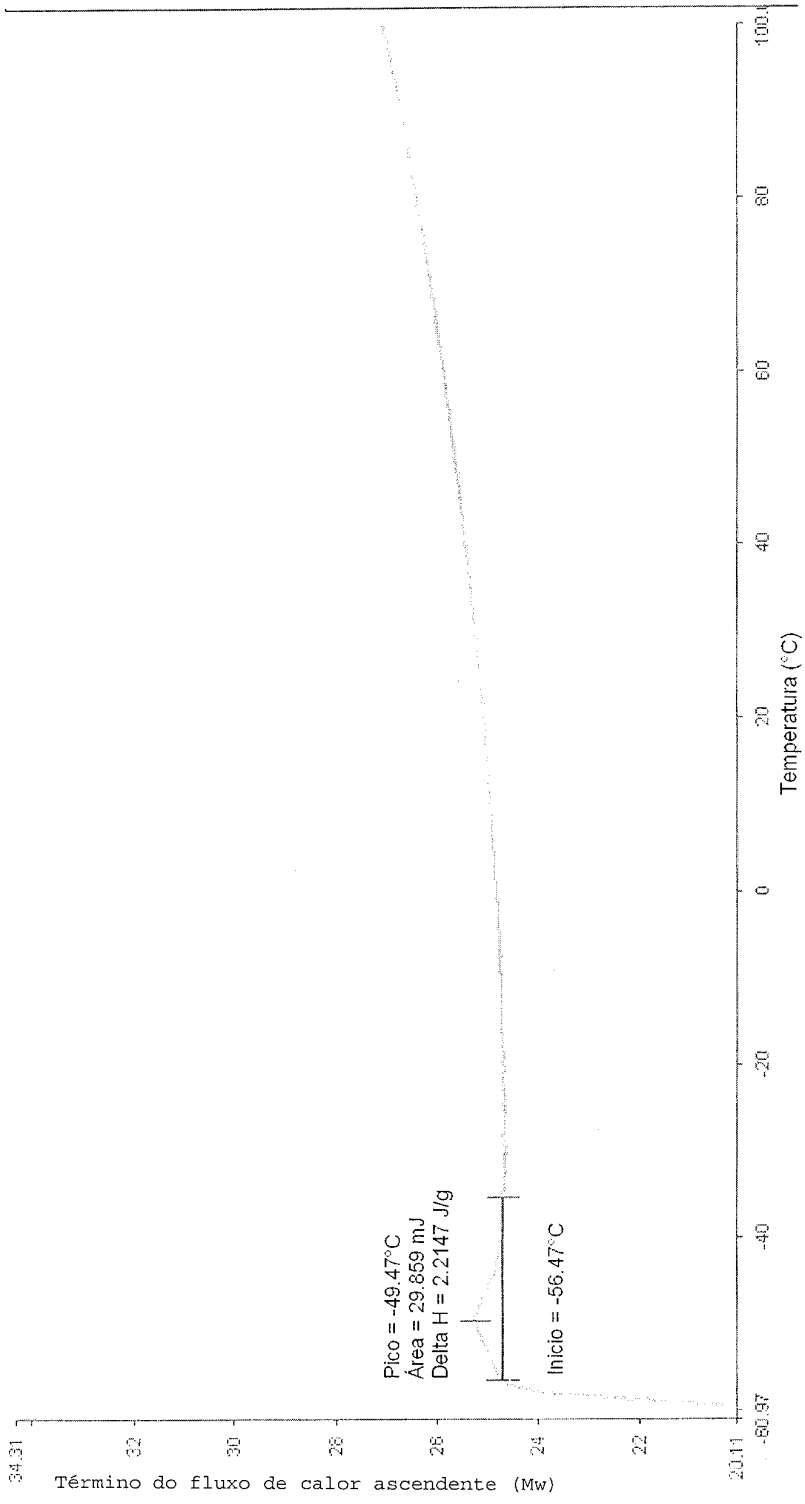

24.82
24.5
24.0
23.5
23.0
22.5
22.0
21.5
21.0
20.5
20.0
19.7
Término do fluxo de calor (M)
-59.97
-40
-20
0
20
40
60
80
100
Temperatura (°C)

FIG. 11


Término do fluxo de calor ascendente (Mw)
34.31
32
30
28
26
24
22
20.11
Pico = -49.47°C
Área = 29.859 mJ
Delta H = 2.2147 J/g
Início = -56.47°C
-80.97
-40
-20
0
20
40
60
80
100
Temperatura (°C)