



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0618717-0 B1

(22) Data do Depósito: 15/11/2006

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO CATALISADORA, PROCESSO PARA PRODUZIR A MESMA E
PROCESSO PARA POLIMERIZAR OLEFINAS

(51) Int.Cl.: C08F 10/00; C08F 4/64; C08F 4/02

(30) Prioridade Unionista: 16/11/2005 US 11/280.426

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

(72) Inventor(es): KUMI C. JAYARATNE; MATTHEW G. THORN; MAX P. MCDANIEL; QING YANG;
MICHAEL D. JENSEN

**COMPOSIÇÃO CATALISADORA, PROCESSO PARA PRODUZIR A MESMA E
PROCESSO PARA POLIMERIZAR OLEFINAS**

CAMPO TÉCNICO DA INVENÇÃO

[001] Esta invenção relaciona-se ao campo das composições catalisadoras da polimerização de olefina, métodos para a polimerização e copolimerização de olefinas usando-se uma composição catalisadora, e poliolefinas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] Existe uma busca constante para desenvolver novos catalisadores de polimerização de olefinas, processos de ativação de catalisador e métodos de produção e uso de catalisadores que fornecerão atividades catalíticas aumentadas e materiais poliméricos adaptados para usos finais específicos.

[003] Um tipo de sistema catalisador compreende os chamados compostos organometálicos de sítio único, particularmente compostos de metalloceno e os compostos de metal de transição. Os metallocenos têm sido explorados, mas se conhece muito pouco sobre o comportamento de polimerização dos compostos de metal de transição. Acredita-se que os compostos de metal de transição, aqueles compostos que não possuem um ciclopentadienil, indenil, fluorenil, ciclopentadienil substituído, indenil substituído ou grupo fluorenil substituído ligado ao átomo metálico e não são assim metallocenos, podem oferecer o potencial para produzir polímeros com propriedades melhoradas, assim como custos inferiores. É também de interesse o desenvolvimento de sistemas catalisadores baseados em compostos de metal de transição que podem ser ativados com uma variedade de agentes de ativação sem

requerer o uso de cocatalisadores de aluminoxano ou borato relativamente caros, ainda fornecer atividades de polimerização relativamente altas.

[004] Portanto, são necessárias as novas composições catalisadoras e métodos de produzir as composições catalisadoras que forneçam altas atividades de polimerização e permitam que as propriedades do polímero sejam projetadas dentro das faixas de especificação para a aplicação de uso final desejada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[005] Esta invenção compreende composições catalisadoras, métodos para preparar composições catalisadoras e métodos para polimerizar olefinas e de uso das composições catalisadoras aqui divulgadas. A presente invenção abrange novas composições catalisadoras compreendendo compostos de metal de transição da seguinte fórmula geral:

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M(L^1)_m(L^2)_n$, onde

M pode ser selecionado a partir de titânio, zircônio ou háfnio;

(X^1) , (X^2) , (X^3) e (X^4) são independentemente selecionados a partir de alquil, aril, alcaril, silil, amido, imido, imino, fosfinimida, formamidinil, difosfazano, alcóxido, arilóxido, tiol ou haleto, com a condição de que (X^1) , (X^2) , (X^3) e (X^4) não sejam todos benzil ou nem todos trimetilsililmetil;

$(L^1)_m(L^2)_n$ são ligantes doadores neutros, m e n são cada um 0, 1 ou 2.

[006] Em uma modalidade, a composição catalisadora desta invenção compreende um complexo de metal de transição

e um ativador. Vários diferentes ativadores podem ser usados para ativar os compostos de metal de transição desta invenção incluindo, mas não limitado, a um aluminóxano, um composto de organoboro, um material de argila, um composto iônico ionizante, um composto em camada passível de troca iônica trocado com um ânion de retirada de elétron, um composto de óxido sólido quimicamente tratado, um composto de óxido sólido quimicamente tratado combinado com um composto de organoalumínio, ou uma mistura de qualquer um ou todos estes componentes ativadores.

[007] Em um outro aspecto desta invenção, o ativador compreende um óxido sólido quimicamente tratado, o qual compreende um óxido sólido tratado com um ânion que retira elétrons. Em ainda um outro aspecto desta invenção, o ativador compreende um óxido sólido quimicamente tratado em combinação com um composto de organoalumínio.

Em ainda um outro aspecto, a composição catalisadora desta invenção compreende:

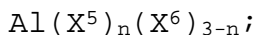
a) um composto de metal de transição;
b) um óxido sólido quimicamente tratado compreendendo um óxido sólido tratado com um ânion que retira elétrons, onde:

o óxido sólido pode ser sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstato, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos misturados destes, ou misturas destes, e

O ânion que retira elétrons pode ser fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou qualquer combinação destes, e

c) um composto de organoalumínio com a seguinte

fórmula:



onde (X⁵) pode ser hidrocarbíl possuindo de 1 a 20 átomos de carbono; (X⁶) pode ser um alcóxido ou arilóxido, qualquer um dos quais possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto; e n pode ser um número de 1 a 3, inclusive.

[008] Em um outro aspecto desta invenção, por exemplo, o composto de metal de transição pode ser preparado e pode ser empregado junto com o cocatalisador triisobutilalumínio e um óxido sólido tratado quimicamente compreendendo sílica-alumina fluoretada, alumina sulfatada ou alumina clorada. Também, o óxido sólido quimicamente tratado contém opcionalmente um outro metal ou íon metálico, incluindo mas não limitado, ao zinco Conforme aqui usado, a expressão "óxido sólido quimicamente tratado" é também chamado de "suporte ativador" do qual sílica-alumina fluoretada e alumina sulfatada ou clorada são exemplos. Sem desejar estar preso à teoria, acredita-se que o suporte ativador ácido não é meramente um componente de suporte inerte da composição catalisadora, mas está envolvido em realizar a química catalítica observada.

[009] Esta invenção também abrange métodos de produção de composições catalisadoras que compreendem contatar pelo menos um composto de metal de transição e um ativador, incluindo, mas não limitado a, um composto de organoalumínio combinado com um óxido sólido quimicamente tratado. Estes métodos também compreendem contatar o catalisador do composto de metal de transição, o cocatalisador de organoalumínio e o óxido sólido

quimicamente tratado, e opcionalmente pré-tratar alguns ou todos estes componentes com um composto de olefina, antes de iniciar uma reação de polimerização.

[010] A presente invenção também compreende métodos para polimerizar olefinas compreendendo contatar pelo menos um monômero de olefina e uma composição catalisadora sob condições de polimerização para produzir o polímero.

[011] Outros aspectos desta invenção são as poliolefinas descritas aqui.

[012] Esta invenção também inclui um artigo que compreende o polímero produzido com a composição catalisadora desta invenção.

[013] Estas e outras características, aspectos, modalidades e vantagens da presente invenção tornar-se-ão aparentes após uma revisão da seguinte descrição detalhada das características divulgadas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

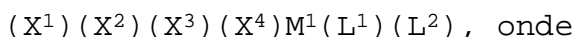
[014] A presente invenção fornece novas composições catalisadoras, métodos para preparar composições catalisadoras e métodos para usar as composições catalisadoras para polimerizar olefinas. De acordo com esta invenção, a composição catalisadora compreende pelo menos um composto de metal de transição e um ativador. O ativador desta invenção pode ser um aluminoxano, um composto de organoboro, um composto iônico ionizante, um material de argila, um óxido sólido quimicamente tratado, um óxido sólido quimicamente tratado combinado com um composto de organoalumínio, ou qualquer combinação destes.

[015] De acordo com esta invenção, quando o ativador pode ser uma combinação ou mistura de um óxido sólido

quimicamente tratado e um composto de organoalumínio, o óxido sólido foi tratado com um ânion que retira elétron a partir de uma espécie iônica ou molecular, ou a partir de um composto inicial de qualquer tipo, e opcionalmente tratado com um outro metal além do ânion que retira elétron.

Composição Catalisadora - O composto de metal de transição

[016] A presente invenção fornece novas composições catalisadoras compreendendo compostos de metal de transição e novos métodos para polimerizar olefinas. Em um aspecto, esta invenção fornece composições catalisadoras compreendendo um ou mais composto de metal de transição e um componente ativador. Em um aspecto, o composto de metal de transição desta invenção compreende um composto possuindo a seguinte fórmula geral:



M1 pode ser selecionado a partir de titânio, zircônio ou háfnio;

(X¹), (X²), (X³) e (X⁴) são selecionados a partir de alquil, aril, alcaril, SiR₃, NR₂, NR, N(CR₂), NPR₃, C(NR)(NR₂), N(PR₂)₂, OR, OAr, SR, SAr ou haleto, com a condição de que (X¹), (X²), (X³) e (X⁴) não sejam todos benzil ou nem todos trimetilsilmetil;

onde cada substituinte R pode ser um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou alcaril substituído, qualquer um dos quais possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, uma combinação de grupos alifáticos ou cíclicos, um grupo de oxigênio, um grupo de enxofre, um grupo de nitrogênio, um

grupo de fósforo, um grupo arsênico, um grupo de carbono, um grupo de silício, um grupo de germânio, um grupo de estanho, um grupo de chumbo, um grupo de boro, um grupo de alumínio, um grupo inorgânico, um grupo organometálico, ou um derivado substituído destes, qualquer um dos quais possuindo de a cerca de 20 átomos de carbono, onde Ar pode ser um grupo aromático ou um grupo aromático substituído.

Exemplos de grupos alifáticos, em cada exemplo, incluem, mas não estão limitados a, um grupo alquil, um grupo cicloalquil, um grupo alquenil, um grupo cicloalquenil, um grupo alquinil, um grupo alcadienil, um grupo cíclico e etc., e inclui análogos ou derivados destes lineares e ramificados, substituídos e não substituídos, em cada exemplo, possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Assim, grupos alifáticos incluem, mas não estão limitados a hidrocarbils, tais como parafinas e alquenils. Por exemplo, grupos alifáticos conforme aqui usados incluem metil, etil, propil, n-butil, terc-butil, sec-butil, isobutil, amil, isoamil, hexil, ciclohexil, heptil, octil, nonil, decil, dodecil, 2-etilhexil, pentenil, butenil e etc.

[017] Exemplos de grupos aromáticos, em cada exemplo, incluem, mas não estão limitados, a fenil, naftil, antracênil, e etc., incluindo derivados substituído destes, em cada exemplo possuindo de 6 a cerca de 25 carbonos. Derivados substituídos de compostos aromáticos incluem, mas não estão limitados, a toлил, xilil, mesitil, e etc., incluindo qualquer derivado destes substituído com heteroátomo.

[018] Exemplos de grupos cíclicos, em cada exemplo, incluem, mas não estão limitados, a cicloparafinas, ciclo-

olefinas, cicloacetilenos, arenos tal como fenil, grupos bicíclicos e etc., incluindo derivados substituídos destes, em cada exemplo possuindo de 3 a cerca de 20 átomos de carbonos.

[019] Exemplos de haletos, em casa exemplo, incluem fluoreto, cloreto, brometo e iodeto.

[020] Em cada exemplo, grupos de oxigênio são grupos que contêm oxigênio, exemplos dos quais incluem, mas não estão limitados a, grupos alcoxi ou arilóxi, (-OR), -OC(O)R, -OC(O)H, -OSiR₃, -OPR₂, -OAlR₂, e etc., incluindo derivados substituídos destes, onde R em cada exemplo pode ser um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Exemplos de grupos alcoxi ou arilóxi, grupos (-OR) incluem, mas não estão limitados a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi substituído e etc.

[021] Em cada exemplo, grupos de enxofre são grupos que contêm enxofre, exemplos dos quais incluem, mas não estão limitados a, -SR, -OSO₂R, -OSO₂OR, -SCN, -SO₂R, e etc., incluindo derivados substituídos destes, onde R em cada exemplo pode ser um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[022] Em cada exemplo, grupos de nitrogênio são grupos que contêm nitrogênio, que incluem, mas não estão limitados a, NH₂, -NHR, -NR₂, -NO₂, -N₃, e etc., incluindo derivados substituídos destes, onde R em cada exemplo pode ser um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído possuindo de 1 a

cerca de 20 átomos de carbono.

[023] Em cada exemplo, grupos de fósforo são grupos que contêm fósforo, que incluem, mas não estão limitados a, PH_2 , $-\text{PHR}$, $-\text{PR}_2$, $-\text{P(O)R}_2$, $-\text{P(OR)}_2$, $-\text{P(O)(OR)}_2$, e etc., incluindo derivados substituídos destes, onde R em cada exemplo pode ser um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[024] Em cada exemplo, grupos de arsênio são grupos que contêm arsênio, que incluem, mas não estão limitados a, $-\text{AsHR}$, $-\text{AsR}_2$, $-\text{As(O)R}_2$, $-\text{As(OR)}_2$, $-\text{As(O)(OR)}_2$, e etc., incluindo derivados substituídos destes, onde R em cada exemplo pode ser selecionado a partir de alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[025] Em cada exemplo, grupos de carbono são grupos que contêm carbono, que incluem, mas não estão limitados a, grupos de haleto de alquila que compreendem grupos alquil substituídos com haleto com 1 a cerca de 20 átomos de carbono, grupos aralquil com 1 a cerca de 20 átomos de carbono, $-\text{C(O)H}$, $-\text{C(O)R}$, $-\text{C(O)OR}$, ciano, $-\text{C(NR)H}$, $-\text{C(NR)R}$, $-\text{C(NR)OR}$, e etc., incluindo derivados substituídos destes, onde R em cada exemplo pode ser um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[026] Em cada exemplo, grupos de silício são grupos que contêm silício, os quais incluem, mas não estão limitados a, grupos silil tais como grupos alquilsilil, grupos

arilsilil, grupos arilalquilsilil, grupos siloxi, e etc., que em cada exemplo possuem de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Por exemplo, os grupos de silício incluem grupos trimetilsilil e feniloctilsilil.

[027] Em cada exemplo, grupos de germânio são grupos que contêm germânio, os quais incluem, mas não estão limitados a, grupos germil tais como grupos alquilgermil, grupos arilgermil, grupos arilalquilgermil, grupos germiloxi, e etc., que em cada exemplo possuem de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[028] Em cada exemplo, grupos de estanho são grupos que contêm estanho, os quais incluem, mas não estão limitados a, grupos estanil tais como grupos alquilestanil, grupos arilestanil, grupos arilalquilestanil, grupos estanoxi ("estaniloxi"), e etc., que em cada exemplo possuem de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[029] Em cada exemplo, grupos de chumbo são grupos que contêm chumbo, os quais incluem, mas não estão limitados a, grupos alquilchumbo, grupos arilchumbo, grupos arilalquilchumbo, e etc., que em cada exemplo possuem de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[030] Em cada exemplo, grupos de boro são grupos que contêm boro, que incluem, mas não estão limitados a, $-BR_2$, $-BX_2$, $-BRX$, onde X pode ser um grupo monoaniônico tal como haleto, hidreto, alcóxido, tiolato de alquila, e etc., e onde R em cada exemplo pode ser um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[031] Em cada exemplo, grupos de alumínio são grupos

que contêm alumínio, que incluem, mas não estão limitados a, $-AlR_2$, $-AlX_2$, $-AlRX$, onde X pode ser um grupo monoaniônico tal como haleto, hidreto, alcóxido, tiolato de alquila, e etc., e onde R em cada exemplo pode ser um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[032] Exemplos de grupos inorgânicos que podem ser usados como substituintes, em cada exemplo, incluem, mas não estão limitados a $-SO_2X$, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-OSO_2X$, $-AsX_2$, $-As(O)X_2$, $-PX_2$, e etc., onde X pode ser um grupo monoaniônico tal como haleto, hidreto, amida, alcóxido, tiolato de alquila, e etc., e onde qualquer grupo alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído, ou aralquil substituído pi substituinte nestes ligantes possui de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

[033] Exemplos de grupos organometálicos que podem ser usados como substituintes, em cada exemplo, incluem, mas não estão limitados a, grupos organoboro, grupos organoalumínio, grupos organogálio, grupos organossilício, grupos organogermânio, grupos organoestanho, grupos organochumbo, grupos organometal de transição, e etc., possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

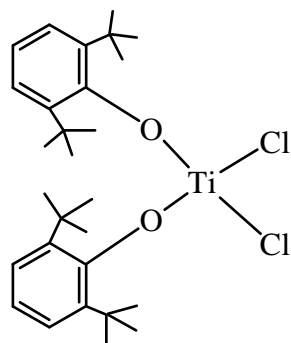
[034] $(L^1)_m(L^2)_n$ pode ser qualquer ligante doador neutro que não interfere materialmente com a ativação e atividade de polimerização das composições catalisadoras desta invenção. Tipicamente, o ligante doador L pode ser um éter, furano, amina, nitrila ou combinação destes. O ligante doador neutro L pode ser dietiléter, tetrahydrofurano ou

acetonitrila, vantajosamente dietiléter ou tetrahidrofurano.

[035] Numerosos processos para preparar compostos de metal de transição que podem ser empregados nesta invenção foram relatados. Por exemplo, a síntese de compostos de metal de transição exemplares pode ser encontrada em: Latesky, S. L., Keddington, J., McMullen, A.K., Rothwell, I. P. Inorg. Chem. 1985, 24, 995-1001; Durfee, L.D., Latesky, S. L., Rothwell, I. P., Huffman, J.C., Folting, K., Inorg. Chem. 1985, 24, 4659-4573; Kanehisa, N., Kai, Y., Kasai, N., Yasuda, H., Nakayama, Y., Yakei, K., Nakamura, A., Chemistry Letters 1990, 2167-2170, Shah, A., Singh, A., Mehrotra, R.C., Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry 1993, 32A(7), 632; Gibson, V. C., Spitzmesser, S. K., Chemical Reviews, 2003, 103(1), 283-315; Horton, A.D., deWith, J., Chemical Communications, 1996, 11, 1375-1376; Stephan, D. W. Organometallics, 2005, 24(11) 2548-2560; Benetollo, F., Carta, G., Cavinato, G., Crociani, L., Paolucci, G., Rossetto, G., Veronese, F., Zanella, P., Organometallics, 2003, 22(20), 3985-3970., Patente U. S. de número 6.147.172, Patente U. S. de número 6.239.238 e referências nestas; as divulgações destes estão incorporados por referência integralmente.

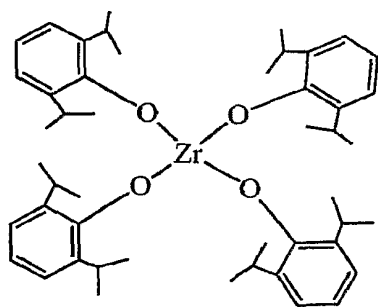
[036] Exemplos de tais compostos de metal de transição que são úteis na presente invenção incluem, mas não estão limitados aos seguintes compostos:

Dicloreto de [bis(2,6-ditercbutil)fenolato]titânio



A;

[tetrakis(2,6-diisopropil)fenolato]zircônio,

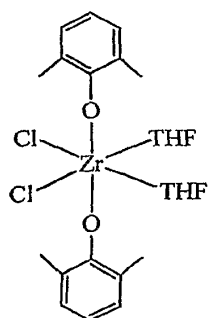


B;

Zircônio, diclorobis(2,6-dimetilfenolato)

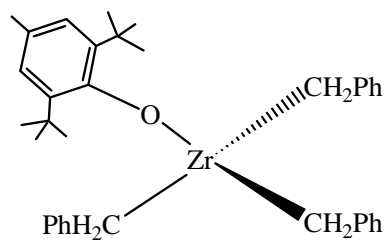
bis

(tetrahidrofurano),



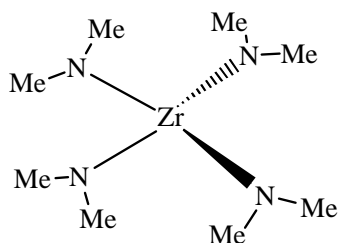
C;

[(2,6-ditercbutil-4-metil)fenolato]zircônio tribenzil



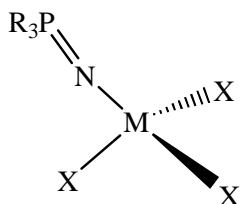
D;

Tetracis(dimetilamido)zircônio,



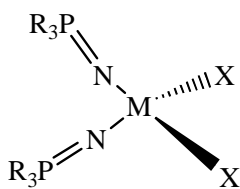
E;

fosfinimidas,



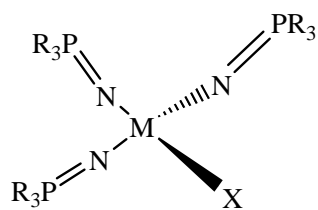
F;

Bis-fosfinimidas



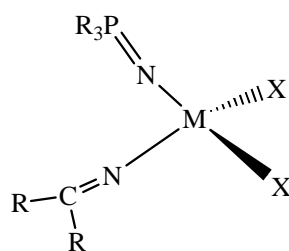
G;

Tris-fosfinimididas,



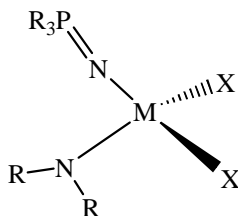
H;

Imino-fosfinimididas,



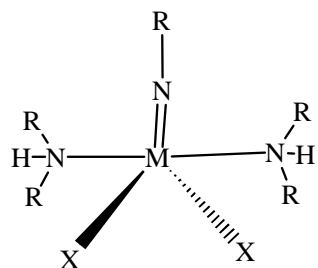
I;

Amido-fosfinimididas,



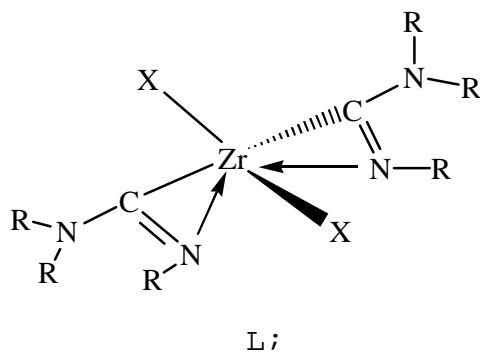
J;

Imido diaminas,

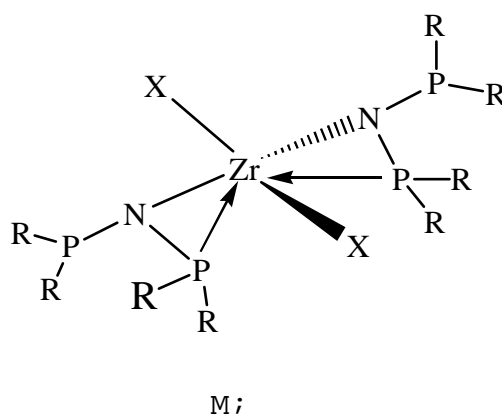


K;

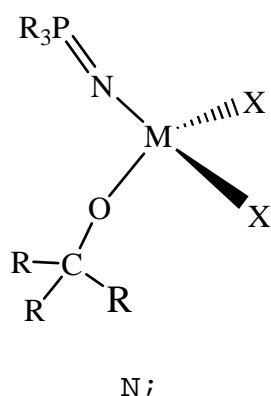
η^2 -Formamidinils,



Bis(difosfazanos),



Alcoxo/Ariloxo fosfinimididas,



e etc.

Composição Catalisadora - O Ativador

[037] Além dos compostos de metal de transição aqui divulgados, a composição catalisadora desta invenção também compreende um ativador. Em um aspecto desta invenção, o

ativador pode ser um aluminoxano, um composto de organoboro, um composto iônico ionizante, um material de argila, um óxido sólido quimicamente tratado, um óxido sólido quimicamente tratado combinado com um composto de organoalumínio, ou qualquer combinação destes. Em um outro aspecto da invenção, o material de argila pode ser selecionado a partir de argilas e outros óxidos em camada naturais ou sintéticos, uma argila esfoliada, uma argila esfoliada gelificada em uma outra matriz de óxido, um mineral de silicato em camada, um mineral de silicato que não está disposto em camadas, um mineral de aluminossilicato em camadas, um mineral de aluminossilicato que não está disposto em camadas, matrizes de argila cogelificadas contendo sílica ou outros óxidos, argilas pilarizadas, zeólitos, minerais de argila, outros minerais em camadas, ou combinações destes, incluindo, mas não limitado a minerais em camada passíveis de troca iônica (natural ou sintético) ou compósitos feitos a partir de tais compostos, sem levar em consideração se a estrutura em camada permanece intacta ou não. O ativador pode também compreender uma combinação ou mistura de qualquer um destes ativadores.

O Óxido Sólido Quimicamente Tratado

[038] Em um aspecto, a presente invenção abrange composições catalisadoras compreendendo um óxido sólido quimicamente tratado que serve como um suporte ativador ácido, e que pode ser usado em combinação com um composto de organoalumínio. Em um aspecto, o óxido sólido quimicamente tratado compreende um óxido sólido tratado com um ânion que retira elétron; onde o óxido sólido pode ser

sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstato, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos misturados destes, ou misturas destes; e onde o ânion que retira elétron pode ser fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato ou qualquer combinação destes.

[039] O óxido sólido quimicamente tratado inclui o produto de contato de pelo menos um composto de óxido sólido e pelo menos uma fonte de ânion que retira elétrons. Em um aspecto, o composto de óxido sólido compreende um óxido inorgânico. Não é necessário que o composto de óxido sólido seja calcinado antes de contatar a fonte de ânion que retira elétrons. O produto de contato pode ser calcinado ou durante ou após o composto de óxido sólido ser contactado com a fonte de ânion que retira elétrons. Neste aspecto, o composto de óxido sólido pode ser calcinado ou não calcinado. Em um outro aspecto, o óxido sólido quimicamente tratado pode compreender o produto de contato de pelo menos um composto de óxido sólido calcinado e pelo menos uma fonte de ânion que retira elétrons.

[040] O óxido sólido quimicamente tratado exibe acidez aumentada quando comparado ao composto de óxido sólido não tratado correspondente. O óxido sólido quimicamente tratado também funciona como um ativador de catalisador quando comparado ao óxido sólido não tratado correspondente. Embora não objetivando estar preso pela teoria, acredita-se que o óxido sólido quimicamente tratado pode funcionar como um composto de óxido sólido ionizante extraído-se completamente ou parcialmente um ligante aniônico a partir do composto do metal de transição. Entretanto, o óxido

sólido quimicamente tratado é um ativador que não considera se ele ioniza o composto do metal de transição, separa o ligante aniônico para formar um par iônico, enfraquece a ligação metal-ligante no composto do metal de transição, simplesmente coordena-se a um ligante aniônico quando ele contata o óxido sólido quimicamente tratado, ou quaisquer outros mecanismos pelos quais a ativação pode ocorrer.

[041] Embora o óxido sólido quimicamente tratado ative o composto do metal de transição na ausência de cocatalisadores, não é necessário eliminar os cocatalisadores da composição catalisadora. A função de ativação do óxido sólido quimicamente tratado é evidente na atividade aumentada da composição catalisadora como um todo, quando comparada a uma composição catalisadora contendo o óxido sólido não tratado correspondente. Entretanto, acredita-se que o óxido sólido quimicamente tratado funciona como um ativador, mesmo na ausência de um composto de organoalumínio, aluminoxanos, compostos de organoboro, ou compostos iônicos ionizantes.

[042] Em um aspecto, o óxido sólido quimicamente tratado desta invenção compreende um material de óxido inorgânico sólido, um material de óxido misturado, ou uma combinação de materiais de óxido inorgânico, isto é quimicamente tratado com um componente que retira elétrons, e opcionalmente tratado com um metal. Assim, o óxido sólido desta invenção abrange materiais de óxido tais como alumina, compostos de "óxidos misturados" destes tais como sílica-alumina, e combinações e misturas destes. Os compostos de óxido misturados, tais como sílica-alumina, são fases químicas únicas com mais de um metal combinado

com oxigênio para formar um composto de óxido sólido e são abrangidos por esta invenção.

[043] Em um aspecto desta invenção, o óxido sólido quimicamente tratado também compreende um metal ou íon metálico selecionado a partir de zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, ou qualquer combinação destes. Exemplos de óxidos sólidos quimicamente tratados que também compreendem um metal ou íon metálico incluem, mas não estão limitados a alumina clorada impregnada com zinco, alumina fluoretada impregnada com zinco, sílica-alumina clorada impregnada com zinco, sílica-alumina fluoretada impregnada com zinco, alumina sulfatada impregnada com zinco, ou qualquer combinação destes.

[044] Em um outro aspecto, o óxido sólido quimicamente tratado desta invenção compreende um óxido sólido de porosidade relativamente alta, que exhibe comportamento de ácido de Lewis ou de ácido de Bronsted. O óxido sólido pode ser quimicamente tratado com um componente de retirada de elétrons, tipicamente um ânion que retira elétrons, para formar um óxido sólido quimicamente tratado. Embora não objetivando estar preso pela seguinte afirmação, acredita-se que o tratamento do óxido inorgânico com um componente de retirada de elétrons aumenta ou acentua a acidez do óxido. Assim, o óxido sólido quimicamente tratado exhibe acidez de Lewis ou Bronsted que é tipicamente maior que a acidez de Lewis ou Bronsted do óxido sólido não tratado. Um método para quantificar a acidez dos materiais de óxido sólido quimicamente tratado e não tratados se dá através da comparação das atividades de polimerização dos óxidos

tratados e não tratados sob reações catalisadas por ácido.

[045] Em um aspecto, o óxido sólido quimicamente tratado compreende um óxido inorgânico sólido compreendendo oxigênio e pelo menos um elemento selecionado do Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, ou 15 da tabela periódica, ou compreendendo oxigênio e pelo menos um elemento selecionado dos grupos dos lantanídeos ou actinídeos. (Veja: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11^a Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo; C. A.; e Bochmann; M. Advanced Inorganic Chemistry, 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). Frequentemente, o óxido inorgânico compreende oxigênio e pelo menos um elemento 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.

[046] Exemplos adequados de materiais de óxido sólidos ou compostos que podem ser usados no óxido sólido quimicamente tratado da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, 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 , e etc., incluindo óxidos misturados destes, e combinações destes. Exemplos de óxidos misturados que podem ser usados no óxido sólido quimicamente tratado da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, sílica-alumina, sílica-titânia, sílica-zircônia, zeólitos, argilas, alumina-titânia, alumina-zircônia, fosfato de alumínio, heteropolitungstos e etc.

[047] Em um aspecto desta invenção, o material de óxido sólido pode ser quimicamente tratado através do contato do

mesmo com pelo menos um componente de retirada de elétron, tipicamente uma fonte de ânion de retirada de elétrons. Também, o material de óxido sólido pode ser opcionalmente quimicamente tratado com um íon metálico, então calcinado para formar um óxido sólido quimicamente tratado contendo metal ou impregnado com metal. Alternativamente, um material de óxido de sólido e uma fonte de ânion de retirada de elétrons são contatados e calcinados simultaneamente. O método pelo qual o óxido pode ser contatado com um componente de retirada de elétron, tipicamente um sal ou um ácido de um ânion de retirada de elétron, inclui, mas não está limitado a, gelificação, cogelificação, impregnação de um composto sobre outro, e etc. Tipicamente, seguindo-se qualquer método de colocar em contato, a mistura contatada de composto de óxido, ânion de retirada de elétron, e opcionalmente o íon metálico pode ser calcinada.

[048] O componente de retirada de elétrons usado para tratar o óxido pode ser qualquer componente que aumenta a acidez de Lewis ou Bronsted do óxido sólido sob tratamento. Em um aspecto, o componente de retirada de elétrons pode ser um ânion de retirada de elétrons derivado de um sal, um ácido, ou outro composto tal como um composto orgânico volátil que pode servir como uma fonte ou precursor para aquele ânion. Exemplos de ânions de retirada de elétron incluem, mas não estão limitados a, sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fluorossulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato, e etc., incluindo misturas e

combinações destes. Além disso, outros compostos iônicos ou não iônicos que servem como fontes para estes ânions de retirada de elétrons podem também ser empregados na presente invenção.

[049] Quando o componente de retirada de elétrons compreende um sal de um ânion de retirada de elétrons, o contraíon ou cátion daquele sal pode ser qualquer cátion que permita que o sal reverta-se ou decomponha-se de volta ao ácido durante a calcinação. Fatores que ditam a adequabilidade do sal particular para servir como uma fonte para o ânion de retirada de elétrons incluem, mas não estão limitados a, solubilidade do sal no solvente desejado, carência de reatividade adversa do cátion, efeito de emparelhamento de íon entre o cátion e o ânion, propriedades higroscópicas transmitidas ao sal pelo cátion e etc., e estabilidade térmica do ânion. Exemplos de cátions adequados no sal do ânion de retirada de elétrons incluem, mas não estão limitados a, amônio, triálquil amônio, tetraálquil amônio, tetraálquil fosfônio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, e etc.

[050] Também, combinações de um ou mais ânions de retirada de elétrons diferentes, em proporções variadas, podem ser usadas para adaptar a acidez específica do suporte ativador ao nível desejado. Combinações de componentes de retirada de elétrons podem ser contatadas com o material de óxido simultaneamente ou individualmente, e qualquer outro que forneça a acidez do suporte ativador desejada.

[051] Uma vez que o óxido sólido foi tratado e seco, ele pode ser subsequentemente calcinado. A calcinação do

óxido sólido tratado é geralmente conduzida em uma atmosfera ambiente, tipicamente em uma atmosfera ambiente seca, a uma temperatura de cerca de 200°C a cerca de 900°C, e por um tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 100 horas. Em um outro aspecto, a calcinação pode ser conduzida a uma temperatura de cerca de 300°C a cerca de 800°C e em um outro aspecto, a calcinação pode ser conduzida a uma temperatura de cerca de 400°C a cerca de 700°C. Em ainda um outro aspecto, a calcinação pode ser conduzida de 1 hora a cerca de 50 horas, e em um outro aspecto a calcinação pode ser conduzida de cerca de 3 horas a cerca de 20 horas. Em ainda um outro aspecto, quando o óxido sólido tratado é sílica-alumina fluoretada, a calcinação pode ser executada de cerca de 1 a cerca de 10 horas a uma temperatura de cerca de 350°C a cerca de 550°C.

[052] Também, qualquer tipo de atmosfera ambiente adequada pode ser usado durante a calcinação. Geralmente, a calcinação é conduzida em uma atmosfera oxidante, tal como ar. Alternativamente, uma atmosfera inerte, tal como nitrogênio ou argônio, ou uma atmosfera redutora, tal como hidrogênio ou monóxido de carbono, podem ser usadas.

[053] Em um outro aspecto da invenção, o componente de óxido sólido usado para preparar o óxido sólido quimicamente tratado possui um volume de poro maior que 0,1 cm³/g. Em um outro aspecto, o componente de óxido sólido possui um volume de poro maior que cerca de 0,5 cm³/g, e em ainda um outro aspecto, maior que cerca de 1,0 cm³/g. Em ainda um outro aspecto, o componente de óxido sólido possui uma área de superfície de cerca de 100 a cerca de 1000 m²/g. Em um outro aspecto, o componente de óxido sólido

possui uma área de superfície de cerca de 200 a cerca de 800 m²/g, e em ainda um outro aspecto, de cerca de 250 a cerca de 600 m²/g.

[054] O material de óxido sólido pode ser tratado com uma fonte de íon haleto ou íon sulfato, ou uma combinação de ânions, e opcionalmente tratado com um íon metálico, então calcinado para fornecer o suporte ativador na forma de um sólido particulado. Assim, o componente do óxido sólido tratado é geralmente um componente de óxido sólido com haleto ou sulfatado, um componente de óxido sólido contendo metal com haleto ou sulfatado, ou uma combinação destes. Em um aspecto desta invenção, o suporte ativador de óxido sólido tratado pode ser uma alumina tratada, sílica-alumina tratada, ou misturas destes. Em um outro aspecto, a alumina tratada pode ser alumina clorada, alumina bromada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, alumina clorada ou sílica-alumina ou sílica zircônia, sílica-alumina bromada, ou misturas destas, cada uma tendo sido opcionalmente tratada com um íon metálico. Em ainda um outro aspecto, o óxido metálico tratado pode ser alumina clorada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, ou misturas destas, cada uma tendo sido opcionalmente tratada com um íon metálico.

[055] Em um aspecto desta invenção, o suporte ativador de óxido tratado compreende um óxido sólido fluoretado na forma de um sólido particulado, assim uma fonte de íon fluoreto é adicionada ao óxido pelo tratamento com um agente de fluoretação. Em ainda um outro aspecto, o íon fluoreto pode ser adicionado ao óxido através da formação de uma mistura semifluida do óxido em um solvente adequado

tal como álcool ou água, incluindo, mas não limitado a, álcoois de um a três carbonos por causa de sua volatilidade e baixa tensão superficial. Exemplos de agentes de fluoretação que podem ser usados nesta invenção incluem, mas não estão limitados a, ácido hidrofluórico (HF), fluoreto de amônio (NH_4F), bifluoreto de amônio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato (NH_4BF_4), silicofluoreto de amônio (hexafluorossilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6), análogos destes, e combinações destes. Por exemplo, o bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) pode ser usado como um agente de fluoretação, devido a sua facilidade de uso e pronta disponibilidade.

[056] Em um outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido pode ser tratado com um agente de fluoretação durante a etapa de calcinação. Qualquer agente de fluoretação capaz de contatar completamente o óxido sólido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Por exemplo, além daqueles agentes de fluoretação descritos previamente, agentes de fluoretação orgânicos voláteis podem ser usados. Exemplos de agentes de fluoretação orgânicos voláteis úteis neste aspecto da invenção incluem, mas não estão limitados a, freons, perfluorohexano, perfluorobenzeno, fluorometano, trifluoroetanol e combinações destes. Fluoreto de hidrogênio gasoso ou o próprio flúor pode também ser usado com o óxido sólido sendo fluoretado durante a calcinação. Um método conveniente para contatar o óxido sólido com o agente de fluoretação é vaporizar um agente de fluoretação em uma corrente gasosa usada para fluidizar o óxido sólido durante a calcinação.

[057] Similarmente, em um outro aspecto desta invenção,

o óxido sólido quimicamente tratado compreende um óxido sólido clorado na forma de um sólido particulado, assim uma fonte de íon cloreto é adicionada ao óxido pelo tratamento com um agente de cloração. O íon cloreto pode ser adicionado ao óxido pela formação de uma mistura semifluida do óxido em um solvente adequado. Em um outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido pode ser tratado com um agente de cloração durante a etapa de calcinação. Qualquer agente de cloração capaz de servir como uma fonte de cloreto e de contatar completamente o óxido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Por exemplo, agentes de cloração orgânicos voláteis podem ser usados. Exemplos de agentes de cloração orgânicos voláteis úteis neste aspecto da invenção incluem, mas não estão limitados a, certos freons, perclorobenzeno, clorometano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, e combinações destes. Cloreto de hidrogênio gasoso ou o próprio cloro pode também ser usado com o óxido sólido durante a calcinação. Um método conveniente para contatar o óxido com o agente de cloração é vaporizar um agente de cloração em uma corrente gasosa usada para fluidizar o óxido sólido durante a calcinação.

[058] Em um aspecto, a quantidade de íon fluoreto ou cloreto presente antes da calcinação do óxido sólido pode ser geralmente de cerca de 2 a 50% em peso, onde os percentuais em peso são baseados no peso do óxido sólido, por exemplo, sílica-alumina, antes da calcinação. Em um outro aspecto, a quantidade de íon fluoreto ou cloreto presente antes da calcinação do óxido sólido pode ser de cerca de 3 a cerca de 25% em peso, e em um outro aspecto,

de cerca de 4 a cerca de 20% em peso. Se o íon fluoreto ou cloreto são adicionados durante a calcinação, tal como quando calcinado na presença de CCl_4 , não há tipicamente íon fluoreto ou cloreto no óxido sólido antes da calcinação. Uma vez impregnado com haleto, o óxido com haleto pode ser seco por qualquer método conhecido na técnica incluindo, mas não limitado a, filtração por sucção seguida por evaporação, secagem a vácuo, secagem por pulverizador e etc., embora também seja possível iniciar a etapa de calcinação imediatamente sem secar o óxido sólido impregnado.

[059] A sílica-alumina usada para preparar a sílica-alumina tratada pode ter um volume de poro maior que cerca de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Em um aspecto, o volume de poro pode ser maior que cerca de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, e em outro aspecto, o volume de poro pode ser maior que cerca de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Também, a sílica-alumina pode ter uma área de superfície maior que cerca de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Em um aspecto, a área de superfície é maior que cerca de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, e em um outro aspecto, a área de superfície pode ser maior que cerca de $350 \text{ m}^2/\text{g}$. Geralmente, a sílica-alumina desta invenção possui um conteúdo de alumina de cerca de 5 a cerca de 95%. Em um aspecto, o conteúdo de alumina pode ser de cerca de 5 a cerca de 50%, e em um outro aspecto, o conteúdo de alumina pode ser de cerca de 8% a cerca de 30% em peso de alumina.

[060] O óxido sólido sulfatado compreender sulfato e um componente de óxido sólido tal como alumina ou sílica-alumina, na forma de um sólido particulado. Opcionalmente, o óxido sulfatado pode ser também tratado com um íon

metálico de forma que o óxido sulfatado calcinado compreenda um metal. Em um aspecto, o óxido sólido sulfatado compreende um sulfato e alumina. Em um aspecto desta invenção, a alumina sulfatada é formada por um processo onde a alumina é tratada com uma fonte de sulfato, por exemplo, mas não limitada a, ácido sulfúrico ou sulfato de amônio.

[061] Além de ser tratado com um componente de retirada de elétrons tal como íon haleto ou sulfato, o óxido sólido inorgânico desta invenção pode opcionalmente ser tratado com uma fonte de metal, incluindo sais metálicos ou compostos que contenham metal. Em um aspecto da invenção, estes compostos podem ser adicionados a ou impregnados sobre o óxido sólido na forma de solução, e subseqüentemente convertido no metal suportado sob calcinação. Conseqüentemente, o óxido sólido inorgânico pode também compreender um metal selecionado de zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, ou uma combinação destes. Por exemplo, o zinco pode ser usado para impregnar o óxido sólido porque ele fornece boa atividade catalisadora e baixo custo. O óxido sólido pode ser tratado com sais metálicos ou composto contendo metal antes, após ou ao mesmo tempo em que o óxido sólido é tratado com o ânion de retirada de elétrons.

[062] Também, qualquer método de impregnação do material de óxido sólido com um metal pode ser usado. O método pelo qual o óxido é contatado com uma fonte de metal, tipicamente um sal ou composto contendo metal, inclui, mas não está limitado a, gelificação, cogelificação, impregnação de um composto sobre outro, e

etc. Seguindo-se qualquer método de colocar em contato, a mistura contatada de composto de óxido, ânion de retirada de elétron, e o íon metálico é tipicamente calcinada. Alternativamente, um material de óxido de sólido, uma fonte de ânion de retirada de elétrons e o sal metálico ou composto contendo metal são contatados e calcinados simultaneamente.

[063] Um aspecto desta invenção abrange um processo para produzir uma composição catalisadora compreende contatar um complexo de metal de transição-dialquil e uma alumina sulfatada para produzir a primeira composição catalisadora.

[064] Um outro aspecto desta invenção abrange um processo para produzir uma composição catalisadora compreende contatar um complexo de metal de transição, uma alumina clorada, ou uma sílica-alumina fluoretada, e um composto de organoalumínio selecionado a partir de triisobutilalumínio ou trietilalumínio para produzir a primeira composição catalisadora.

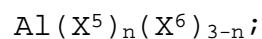
[065] A preparação dos ativadores de óxido sólido tratados está descrita nas Patentes U. S. de números 6.107.230, 6.165.929, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816 e 6.395.666, 6.524.987, 6.531.550, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.667.274, 6.750.302 e 6.833.338, cada uma das quais está incorporada aqui por referência integralmente.

O Composto de organoalumínio

[066] Em um aspecto, quando o ativador da presente invenção compreende um óxido inorgânico tratado, ele pode ser usado em combinação com um composto de organoalumínio.

Assim, a presente invenção compreende um método para preparar um catalisador compreendendo contatar o composto de metal de transição e um óxido inorgânico tratado com pelo menos um composto de organoalumínio. Um aspecto desta invenção envolve o uso de algum composto de organoalumínio para pré-contatar os outros componentes catalisadores antes de introduzir o catalisador no reator de polimerização, e o equilíbrio do composto de organoalumínio a ser introduzido diretamente dentro do reator de polimerização. Não é exigido que o composto de organoalumínio usado na etapa de pré-contato opcional com os outros componentes catalisadores sendo o mesmo composto de organoalumínio introduzido diretamente no reator de polimerização.

Os compostos de organoalumínio que podem ser usados junto com o óxido sólido tratado para formar o ativador para um composto de metal de transição incluem, mas não estão limitados a compostos possuindo a seguinte fórmula geral:



onde (X⁵) pode ser hidrocarbilo possuindo de 1 a 20 átomos de carbono; (X⁶) pode ser um alcóxido ou arilóxido, qualquer um dos quais possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive.

[067] Em um aspecto desta invenção, (X⁵) pode ser um alquil possuindo de 2 a cerca de 10 átomos de carbono. Em um outro aspecto, (X⁵) é etil, propil, n-butil, sec-butil, isobutil, hexil e etc.

[068] Em um outro aspecto, (X⁶) pode ser um alcóxido ou arilóxido, qualquer um dos quais possuindo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto. Em ainda um outro

aspecto, (X^6) é independentemente flúor ou cloro.

[069] Na fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, n é um número de 1 a 3 inclusive. Em um aspecto desta invenção, n é 3. O valor de n não está restrito a um inteiro, portanto esta fórmula inclui compostos de sesquihaletos.

[070] Geralmente, exemplos de compostos de organoalumínio que podem ser usados nesta invenção, incluem, mas não estão limitados a, compostos de trialquilalumínio, compostos de haleto de dialquilalumínio, compostos de di haleto de alquilalumínio, compostos de sesquihaleto de alquilalumínio, e combinações destes. Exemplos específicos de compostos de organoalumínio que podem ser usados nesta invenção na mistura pré-contatada com o composto de organometálico e uma olefina ou monômero acetileno incluem, mas não estão limitados a, trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), tripropilalumínio, etóxido de dietilalumínio, tributilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, triisobutilalumínio (TIBAL) e cloreto de dietilalumínio.

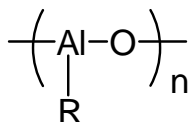
[071] Um aspecto desta invenção envolve o uso opcional de um pouco ou todo o composto de organoalumínio para pré-contatar os outros componentes catalisadores antes de introduzir o catalisador no reator de polimerização. O equilíbrio do composto de organoalumínio pode ser introduzido diretamente dentro do reator de polimerização. As quantidades de composto de organoalumínio divulgadas aqui incluem a quantidade total de composto de organoalumínio usada na etapa de pré-contato opcional, e qualquer composto de organoalumínio adicional adicionado em uma etapa diferente. Em um outro aspecto, trialquilalumínio

(TEA) e triisobutilalumínio (TIBAL) podem ser usados nesta invenção.

O ativador de aluminoxano

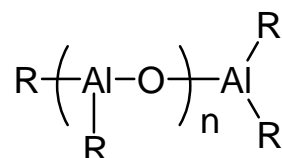
[072] A presente invenção fornece composições catalisadoras compreendendo um ou mais composto de metal de transição e um componente ativador. Em um aspecto, o ativador desta invenção compreende pelo menos um ativador de aluminoxano. Os aluminoxanos são também referidos como óxidos de polihidrocarbilo alumínio ou organoaluminoxanos. Neste aspecto, o composto de metal de transição pode ser contatado com o aluminoxano em um solvente de composto de hidrocarboneto saturado, embora qualquer solvente que seja substancialmente inerte aos reagentes, intermediários e produtos da etapa de ativação possa ser usado. Assim, em um aspecto, as composições catalisadoras da presente invenção compreendem a composição que resulta da reação de pelo menos um cocatalisador de aluminoxano com pelo menos um composto de metal de transição. A composição catalisadora formada desta maneira pode ser coletada por meios conhecidos daqueles habilitados na técnica, incluindo mas não limitado a filtração, ou a composição catalisadora pode ser introduzida no reator de polimerização sem ser isolado.

[073] O composto de aluminoxano desta invenção pode ser um composto de alumínio oligomérico, onde o composto de aluminoxano pode compreender estruturas lineares, cíclicas ou estruturas de gaiola, ou qualquer mistura destes. Compostos de aluminoxano cíclico possuindo a fórmula:



onde

R é um alquil linear ou ramificado possuindo de 1 a 10 átomos de carbono, e n é um inteiro de 3 a 10, são abrangidos por esta invenção. A metade $(AlRO)_n$ aqui apresentada também constitui a unidade repetidora em um aluminoxano linear. Assim, aluminoxanos lineares possuindo a fórmula:



onde

R é um alquil linear ou ramificado possuindo de 1 a 10 átomos de carbono, e n é um inteiro de 1 a 50, são também abrangidos por esta invenção.

[074] Também, aluminoxanos podem também possuir 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 o número de três átomos de alumínio coordenados, $n_{O(2)}$ é o número de dois átomos de oxigênio coordenados, $n_{O(4)}$ é o número de 4 átomos de oxigênio coordenados, R^t representa um grupo alquil terminal, e R^b representa um grupo alquil de ligação; onde R is um alquil linear ou ramificado possuindo de 1 a 10 átomos de carbono.

[075] Em um outro aspecto desta invenção, os aluminoxanos que podem ser usados como um ativador nesta invenção podem ser qualquer combinação dos compostos de aluminoxano e estruturas apresentadas aqui.

[076] Assim, os aluminoxanos que podem ser usados como ativadores nesta invenção são geralmente representados pelas fórmulas tais como $(R-Al-O)_n$, $R(R-Al-O)_n AlR_2$, e etc., onde o grupo R é tipicamente um alquil de C_1-C_6 linear ou

ramificado, tais como metil, etil, propil, butil, pentil ou hexil, onde n tipicamente representa um inteiro de 1 a cerca de 50. Em uma modalidade, os compostos de aluminoxano desta invenção incluem, mas não estão limitadas a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, iso-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, ou combinações destes.

[077] Embora os organoaluminoxanos com diferentes tipos de grupos R sejam abrangidos pela presente invenção, metil aluminoxano (MAO), etil aluminoxano, ou isobutil aluminoxano são ativadores típicos usados nas composições catalisadoras desta invenção. Estes aluminoxanos são preparados a partir de trimetilalumínio, trietilalumínio ou triisobutilalumínio, respectivamente, e são algumas vezes referidos como óxido de polimetilalumínio, óxido de polietilalumínio e óxido de poliisobutilalumínio, respectivamente. Também está inserido no escopo da invenção o uso de um aluminoxano em combinação com um trialkilalumínio, tal como divulgado na Patente U. S. de número 4.794.096, que está aqui incorporada por referencia integralmente.

[078] A presente invenção considera muitos valores de n nas fórmulas de aluminoxano $(R-Al-O)_n$ e $R(R-Al-O)_nAlR_2$, e vantajosamente n é pelo menos cerca de 3. Entretanto, dependendo de como o organoaluminoxano é preparado, armazenado e usado, o valor de n pode ser variável dentro de uma única amostra de aluminoxano, e tal combinação de

organoaluminóxanos está compreendida nos métodos e composições da presente invenção.

[079] Geralmente, qualquer quantidade do aluminóxano capaz de ativar o composto do metal de transição pode ser utilizada nesta invenção. Na preparação da composição catalisadora desta invenção, a proporção molar entre o alumínio no aluminóxano e o composto do metal de transição na composição é de cerca de 1:1 a cerca de 100.000:1. Em um aspecto, a proporção molar entre o alumínio no aluminóxano e o composto do metal de transição na composição é freqüentemente de cerca de 5:1 a cerca de 15.000:1. Em um outro aspecto, a proporção molar entre o alumínio no aluminóxano e o composto do metal de transição na composição é freqüentemente de cerca de 5:1 a cerca de 15.000:1. Em ainda um outro aspecto, a quantidade de aluminóxano adicionada a uma zona de polimerização é de cerca de 0,01 mg/L a cerca de 1000 mg/L, e em um outro aspecto, de cerca de 0,1 mg/L a cerca de 100 mg/L. Em ainda um outro aspecto desta invenção, a quantidade de aluminóxano usada pode ser de cerca de 1 mg/L a cerca de 50 mg/L.

[080] Os organoaluminóxanos podem ser preparados por vários procedimentos que são bem conhecidos na técnica. Exemplos de preparações de aluminóxanos são divulgados nas Patentes U. S. de números 3.242.099 e 4.808.561, cada uma das quais está aqui incorporada em sua integridade para referência. Um exemplo de como um aluminóxano pode ser preparado é como segue: Água que é dissolvida em um solvente orgânico inerte pode ser reagida com um composto de alquil alumínio tal como AlR_3 para formar o composto de

organoaluminoxano desejado. Embora não objetivando estar preso por esta afirmação, acredita-se que este método sintético possa fornecer uma mistura de ambas as espécies de aluminoxano $(R-Al-O)_n$, linear e cíclica, ambas as quais são abrangidas por esta invenção. Alternativamente, os organoaluminoxanos podem ser preparados reagindo-se um composto de alquil alumínio tal como AlR_3 com um sal hidratado, tal como sulfato de cobre hidratado, em um solvente orgânico inerte.

[081] O ativador de aluminoxano pode ser suportado ou não suportado na presente invenção. Se suportado, geralmente o suporte compreende um óxido inorgânico, tal como, sílica, um composto de aluminato, ou combinações destes. O uso de um ativador suportado pode resultar em uma composição catalisadora heterogênea, e um ativador não suportado pode resultar em uma composição catalisadora homogênea, e a presente invenção abrange tanto catalisadores heterogêneos quanto catalisadores homogêneos. Os ativadores do tipo organoboro

[082] De acordo com esta invenção, a composição catalisadora compreende pelo menos um composto de metal de transição e um ativador. Em um aspecto desta invenção, o ativador compreende um composto de organoboro. Em um aspecto, o composto de organoboro compreende compostos de boro neutros, sais borato, ou combinações destes. Por exemplo, os compostos de organoboro desta invenção podem compreender um composto de boro fluoroorgano, um composto de borato fluoroorgano, ou uma combinação destes. Qualquer composto de boro fluoroorgano ou borato fluoroorgano conhecido na técnica pode ser utilizado. O termo "compostos

de boro fluoroorgano" possui seu significado usual para se referir a compostos neutros da forma BY_3 . O termo composto de borato fluoroorgano também possui seu significado usual para se referir aos sais monoaniônicos de um composto de boro fluoroorgano da forma $[\text{cátion}] + [\text{BY}_4]^-$, onde Y representa um grupo orgânico fluoretado. Por conveniência, os compostos de boro fluoroorgano ou borato fluoroorgano são tipicamente referidos coletivamente por compostos de organoboro, ou por um ou outro nome como o contexto exigir.

[083] Exemplos de compostos de borato fluoroorgano que podem ser usados como cocatalisadores na presente invenção incluem, mas não estão limitados a, boratos de aril fluoretados tais como N,N-dimetilanilínio tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbênio tetrakis(pentafluorofenil)borato, lítio tetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilínio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbênio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, e etc., incluindo misturas destes. Exemplos de compostos de boro fluoroorgano que podem ser usados como cocatalisadores na presente invenção incluem, mas não estão limitados a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, e etc., incluindo misturas destes.

[084] Embora não objetivando estar preso pela teoria a seguir, estes exemplos de compostos de borato fluoroorgano e boro fluoroorgano, e compostos relacionados, são cogitados para formar ânions "fracamente coordenados" quando combinados com compostos organometálicos, conforme

divulgado na Patente U. S. de número 5.919.983, que está aqui incorporada por referencia integralmente.

[085] Geralmente, qualquer quantidade de composto de organoboro pode ser utilizada nesta invenção. Em um aspecto, a proporção molar entre o composto de organoboro e o composto do metal de transição na composição é de cerca de 0,1:1 a cerca de 10:1. Em um outro aspecto, a quantidade do composto de boro fluoroorgano ou borato fluoroorgano usados como um cocatalisador ou ativador para o composto do metal de transição está na faixa de cerca de 0,5 mol a cerca de 10 moles do composto de boro por mol total do composto do metal de transição. Em um aspecto, a quantidade de composto de boro fluoroorgano ou borato fluoroorgano usada como um cocatalisador ou ativador para o composto do metal de transição está em uma faixa de cerca de 0,8 mol a cerca de 5 moles do composto de boro por mol do composto do metal de transição.

[086] Como o ativador de aluminoxano, os ativadores de boro fluoroorgano ou borato fluoroorgano pode ser suportado ou não suportado na presente invenção. Se suportado, geralmente o suporte compreende um óxido inorgânico, tal como, sílica, um composto de aluminato, ou combinações destes. O uso de um ativador suportado pode resultar em uma composição catalisadora heterogênea, e um ativador não suportado pode resultar em uma composição catalisadora homogênea, e a presente invenção abrange tanto catalisadores heterogêneos quanto catalisadores homogêneos.

O composto iônico ionizante

[087] De acordo com esta invenção, a composição catalisadora compreende pelo menos um composto de metal de

transição e um ativador. Em um aspecto desta invenção, o ativador compreende pelo menos um composto iônico ionizante. Exemplos de composto iônico ionizante são divulgados nas Patentes U. S. de números 5.576.259 e 5.807.938, cada uma das quais está aqui incorporada integralmente por referencia.

[088] Um composto iônico ionizante é um composto iônico que pode funcionar para ativar ou aumentar a atividade da composição catalisadora. Embora não desejando estar preso pela teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante possa ser capaz de reagir com o composto do metal de transição e converter o composto do metal de transição em um composto de metal de transição catiônico. Novamente, embora não desejando estar preso pela teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante possa funcionar como um composto ionizante extraído-se completamente ou parcialmente um ligante aniônico, possivelmente um ligante tal como (X^1) , (X^2) , (X^3) ou (X^4) a partir do composto de metal de transição. Entretanto, o composto iônico ionizante é um ativador que não leva em consideração se ele ioniza o composto de metal de transição, abstrai um ligante (X) de uma maneira para formar um par iônico, enfraquece a ligação metal- (X) no composto de metal de transição, coordena-se simplesmente a qualquer ligante, ou quaisquer outros mecanismos pelos quais a ativação pode ocorrer. Também, não é necessário que o composto iônico ionizante ative o composto do metal de transição apenas. A função de ativação do composto iônico ionizante é evidente na atividade aumentada da composição catalisadora como um todo, quando comparada a uma composição catalisadora contendo a

composição catalisadora que não compreende qualquer composto iônico ionizante.

[089] Exemplos de compostos iônicos ionizantes incluem, mas não estão limitados aos seguintes compostos: tetracis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amônio, tetracis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amônio, tetracis(2,4-dimetil)borato de tri(n-butil)amônio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amônio, tetracis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amônio, tetracis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amônio, tetracis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetracis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(p-tolil)borato de trifenilcarbênio, tetracis(m-tolil)borato de trifenilcarbênio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbênio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbênio, tetracis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbênio, tetracis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbênio, tetracis(p-tolil)borato de tropílio, tetracis(m-tolil)borato de tropílio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de tropílio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de tropílio, tetracis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropílio, tetracis(pentafluorofenil)borato de tropílio, tetracis(pentafluorofenil)borato de lítio, tetracis(fenil)borato de lítio, tetracis(p-tolil)borato de

lítio, tetracis(m-tolil)borato de lítio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de lítio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de lítio, tetrafluoroborato de lítio, tetracis(pentafluorofenil)borato de sódio, tetracis(fenil)borato de sódio, tetracis(p-tolil)borato de sódio, tetracis(m-tolil)borato de sódio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de sódio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de sódio, tetrafluoroborato de sódio, tetracis(pentafluorofenil)borato de potássio, tetracis(fenil)borato de potássio, tetracis(p-tolil)borato de potássio, tetracis(m-tolil)borato de potássio, tetracis(2,4-dimetilfenil)borato de potássio, tetracis(3,5-dimetilfenil)borato de potássio, tetrafluoroborato de potássio, tetracis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amônio, tetracis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amônio, tetracis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amônio, tetracis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amônio, tetracis(pentafluorofenil)aluminato de tri(n-butil)amônio, tetracis(p-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(3,5-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(pentafluorofenil)-aluminato de N,N-dimetilanilínio, tetracis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbênio, tetracis(m-tolil)-aluminato de trifenilcarbênio, tetracis(2,4-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbênio, tetracis(3,5-dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbênio, tetracis-(pentafluorofenil)aluminato de trifenilcarbênio, tetracis(p-tolil)aluminato de tropílio, tetracis(m-tolil)aluminato de tropílio, tetracis(2,4-

dimetilfenil)aluminato de tropílio, tetracis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropílio, tetracis(pentafluorofenil)aluminato de tropílio, tetracis(pentafluorofenil)aluminato de lítio, tetracis(fenil)aluminato de lítio, tetracis(p-tolil)aluminato de lítio, tetracis(m-tolil)aluminato de lítio, tetracis(2,4-dimetilfenil)aluminato de lítio, tetracis(3,5-dimetilfenil)aluminato de lítio, tetrafluoroaluminato de lítio, tetracis(pentafluorofenil)aluminato de sódio, tetracis(fenil)aluminato de sódio, tetracis(p-tolil)aluminato de sódio, tetracis(m-tolil)aluminato de sódio, tetracis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sódio, tetracis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sódio, tetrafluoroaluminato de sódio, tetracis(pentafluorofenil)aluminato de potássio, tetracis(fenil)aluminato de potássio, tetracis(p-tolil)aluminato de potássio, tetracis(m-tolil)-aluminato de potássio, tetracis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potássio, tetracis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potássio, tetrafluoroaluminato de potássio e etc. Entretanto, os compostos iônicos ionizantes não estão limitados a estes na presente invenção.

O Monômero de Olefina

[090] Os reagentes insaturados que são úteis nos processos de polimerização com composições catalisadoras e processos desta invenção incluem compostos de olefina possuindo de cerca de 2 a cerca de 30 átomos de carbono por molécula e possuindo pelo menos uma ligação dupla olefínica. Esta invenção abrange processos de

homopolimerização usando uma única olefina tal como etileno ou propileno, assim como reações de copolimerização com pelo menos um composto olefínico diferente. Em um aspecto de uma reação de copolimerização de etileno, copolímeros de etileno compreendem uma quantidade maior de etileno (>50% em mol) e uma quantidade menor de comonômero (<50% em mol), embora isto não seja uma exigência. Os comonômeros que podem ser copolimerizados com etileno devem ter de 3 a cerca de 20 átomos de carbono em sua cadeia molecular.

[091] Olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, de terminal(α), internas, lineares, ramificadas, substituídas, não substituídas, funcionalizadas e não funcionalizadas podem ser empregadas nesta invenção. Por exemplo, compostos insaturados típicos que podem ser polimerizados com os catalisadores desta invenção incluem, mas não estão limitados a propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, os quatro octenos normais, os quatro nonenos normais, o cinco decenos normais, e misturas de quaisquer dois ou mais destes. As olefinas cíclicas e bicíclicas, incluindo mas não limitadas a ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, e etc., podem também ser polimerizadas conforme descrito acima.

[092] Em um aspecto, quando um copolímero é desejado, o etileno monomérico pode ser copolimerizado com um monômero. Em um outro aspecto, exemplos do comonômero incluem, mas não estão limitados a propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-

1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, os quatro octenos normais, os quatro nonenos normais, o cinco decenos normais. Em um outro aspecto, o comonômero pode ser 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno ou estireno.

[093] Em um aspecto, a quantidade de comonômero introduzida em uma zona de reator para produzir o copolímero é geralmente de cerca de 0,01 a cerca de 10% em peso de comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. Em um outro aspecto, a quantidade de comonômero introduzida em uma zona de reator é de cerca de 0,01 a cerca de 5% em peso de comonômero, e em ainda um outro aspecto, de cerca de 0,1 a cerca de 4% em peso de comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. Alternativamente, uma quantidade suficiente para fornecer as concentrações acima descritas em peso, no copolímero produzido pode ser usada.

[094] Embora não objetivando estar preso por esta teoria, no caso em que as olefinas ramificadas, substituídas ou funcionalizadas são usadas como reagentes, acredita-se que o impedimento estérico possa impedir e/ou retardar o processo de polimerização. Assim, não é esperado que a(s) porção(ões) cíclica(s) e/ou ramificada(s) da olefina removida(s) de alguma forma da ligação dupla carbono-carbono impeçam a reação do modo que os mesmos substituintes de olefina situados mais próximos à ligação dupla carbono o fazem. Em um aspecto, pelo menos um reagente para as composições catalisadoras desta invenção é etileno, de forma que as polimerizações são

homopolimerizações ou copolimerizações com uma olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, linear, ramificada, substituída ou não substituída diferente. Além disso, as composições catalisadoras desta invenção podem ser usadas na polimerização de compostos de diolefina, incluindo mas não limitados a 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno e 1,5-hexadieno.

Preparação da Composição Catalisadora

[095] De acordo com esta invenção, as composições catalisadoras foram preparadas por um processo compreendendo contatar um composto de metal de transição com um ativador. O processo de contato da preparação do catalisador desta invenção pode ser executado em uma atmosfera inerte e sob condição substancialmente anidra. Em um aspecto, a atmosfera é substancialmente livre de oxigênio e substancialmente livre de água à medida que a reação começa, para impedir a desativação do catalisador. Este procedimento de contato pode ocorrer de várias maneiras incluindo, mas não limitadas a, combinação ou misturação. Também, cada um dos componentes da composição catalisadora pode ser alimentado no reator separadamente, ou várias combinações destes compostos podem ser contatadas juntas antes de serem também contatadas com os componentes catalisadores adicionais, ou todos os compostos podem ser contatados juntos antes de serem introduzidos no reator.

[096] Em um aspecto desta invenção, a composição catalisadora é preparada contatando-se o composto do metal de transição e o componente do óxido sólido quimicamente tratado para formar uma primeira mistura, e então se contatando esta primeira mistura com um composto de

organoalumínio para formar uma segunda mistura compreendendo a composição catalisadora. Na primeira mistura, o composto do metal de transição e o componente do óxido sólido quimicamente tratado podem ser contatados de cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas a uma temperatura de cerca de 10°C a cerca de 100°C. Em um outro aspecto, o composto do metal de transição e o componente do óxido sólido quimicamente tratado pode ser contatado de cerca de 1 minuto a cerca de 1 hora a uma temperatura de cerca de 15°C a cerca de 50°C.

[097] Em um outro aspecto desta invenção, a composição catalisadora é preparada contatando-se o composto do metal de transição, o composto de organoalumínio, e o componente de óxido sólido quimicamente tratado antes da injeção dentro de um reator de polimerização. Neste aspecto, o composto do metal de transição, o composto de organoalumínio e o óxido sólido quimicamente tratado são contatados para um período de cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas. Em um aspecto, esta etapa de contato ocorre de cerca de 1 minuto a cerca de 1 hora, e a uma temperatura de cerca de 10°C a cerca de 200°C. Em um outro aspecto, esta etapa de contato ocorre a uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 80°C.

[098] Um outro aspecto desta invenção é contatar um composto de metal de transição tal como quaisquer compostos de metal de transição de A até R com um composto de organoalumínio tal como $\text{Al}(\text{isobutil})_3$ por cerca de 30 minutos para formar uma primeira mistura, antes de contatar esta primeira mistura com um suporte ativador do óxido sólido quimicamente tratado tal como sílica-alumina clorada

para formar uma segunda mistura. Uma vez que a segunda mistura de todos os componentes catalisadores é formada, ela é opcionalmente deixada a permanecer em contato de cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas antes de usar esta segunda mistura em um processo de polimerização.

[099] Um outro aspecto desta invenção é contatar um composto de metal de transição tal como quaisquer compostos de metal de transição de A até -N com um composto de organoalumínio tal como $\text{Al}(\text{isobutil})_3$ e com um monômero de α -olefina tal como 1-hexeno por cerca de 30 minutos para formar uma primeira mistura, antes de contatar esta primeira mistura com um suporte ativador ácido tal como alumina clorada para formar uma segunda mistura. Uma vez que a segunda mistura de todos os componentes catalisadores é formada, ela é opcionalmente deixada a permanecer em contato de cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas antes de usar esta segunda mistura em um processo de polimerização.

[0100] Em um aspecto, a proporção de peso entre o composto de organoalumínio e o componente do óxido sólido tratado na composição catalisadora pode ser de cerca de 5:1 a cerca de 1:1000. Em um outro aspecto, a proporção de peso entre o composto de organoalumínio e o componente do óxido sólido tratado na composição catalisadora pode ser cerca de 3:1 a cerca de 1:100, e em um outro aspecto, de cerca de 1:1 a cerca de 1:50. Estas proporções de peso são baseadas nos pesos combinados do organoalumínio, óxido tratado e composto do metal de transição usados para preparar a composição catalisadora, sem levar em consideração a ordem de contatar os componentes catalisadores.

[0101] Em um outro aspecto, a proporção de peso entre o

componente do óxido sólido tratado e o composto do metal de transição na composição catalisadora pode ser de cerca de 10.000:1 a cerca de 1:1. Em um outro aspecto, a proporção de peso entre o componente do óxido sólido tratado e o composto do metal de transição na composição catalisadora pode ser cerca de 1.000:1 a cerca de 10:1, e em ainda um outro aspecto, de cerca de 250:1 a cerca de 20:1. Estas proporções de peso são baseadas nos pesos combinados do organoalumínio, óxido tratado e composto do metal de transição usados para preparar a composição catalisadora, sem levar em consideração a ordem de contatar os componentes catalisadores.

Utilidade da Composição Catalisadora nos Processos de Polimerização

[0102]Polimerizações usando os catalisadores desta invenção podem ser executadas de qualquer forma conhecida na técnica. Tais processos de polimerização incluem, mas não estão limitados a polimerizações de mistura semifluida, polimerizações em fase gasosa, polimerizações em solução, e etc., incluindo combinações de multirreator destes. Assim, qualquer zona de polimerização conhecida na técnica para produzir polímeros contendo etileno pode ser utilizada. Por exemplo, um reator agitado pode ser utilizado para um processo descontínuo, ou a reação pode ser executada continuamente em um reator de circulação ou em um reator contínuo agitado.

[0103]Após a ativação catalisadora, uma composição catalisadora é usada para homopolimerizar etileno, ou copolimerizar etileno com um comonômero. Em um aspecto, um método de polimerização típico é um processo de

polimerização de mistura semifluida (também conhecido como o processo de formação de partícula), que é bem conhecido na técnica e está divulgado, por exemplo, na Patente U. S. de número 3.248.179, que está aqui incorporada integralmente por referencia. Outros métodos de polimerização da presente invenção para processos de mistura semifluida são aqueles que empregam um reator de circulação do tipo divulgado na Patente U. S. de número 6.239.235 que está também incorporado por referência aqui, integralmente.

[0104]Em um aspecto, a temperatura de polimerização para esta invenção pode variar de cerca de 60°C a cerca de 280°C, e em um outro aspecto, a temperatura da reação de polimerização pode variar de cerca de 70°C a cerca de 110°C.

[0105]A reação de polimerização tipicamente ocorre em uma atmosfera inerte, isto é, em atmosfera substancialmente livre de oxigênio e sob condições substancialmente anidras, assim, na ausência de água à medida que a reação começa. Portanto, uma atmosfera inerte seca, por exemplo, nitrogênio seco ou argônio seco, é tipicamente empregada no reator de polimerização.

[0106]A pressão da reação de polimerização pode ser qualquer pressão que não afete de modo adverso a reação de polimerização, e é tipicamente conduzida a uma pressão maior que as pressões de pré-tratamento. Em um aspecto, as pressões de polimerização podem ser de pressão atmosférica a cerca de 6,89 MPa. Em um outro aspecto, as pressões de polimerização podem ser de 345 kPa a 5,52 MPa. Também, hidrogênio pode ser usado no processo de polimerização

desta invenção para controlar o peso molecular do polímero.

[0107] Polimerizações usando os catalisadores desta invenção podem ser executadas de qualquer forma conhecida na técnica. Tais processos que podem polimerizar monômeros em polímeros incluem, mas não estão limitados a polimerizações de mistura semifluida, polimerizações em fase gasosa, polimerizações em solução e combinações de multirreator destes. Assim, qualquer zona de polimerização conhecida na técnica para produzir polímeros contendo olefina pode ser utilizada. Por exemplo, um reator agitado pode ser utilizado para um processo descontínuo, ou a reação pode ser executada continuamente em um reator de circulação ou em um reator contínuo agitado. Tipicamente, as polimerizações aqui divulgadas são executadas usando-se um processo de polimerização de mistura semifluida em uma zona de reação de circulação. Diluentes adequados usados na polimerização de mistura semifluida são bem conhecidos na técnica e incluem hidrocarbonetos que são líquidos sob as condições de reação. O termo "diluente" conforme aqui usado nesta divulgação não necessariamente significa um material inerte, uma vez que este termo pretende incluir compostos e composições que podem contribuir ao processo de polimerização. Exemplos de hidrocarbonetos que podem ser usados como diluentes incluem, mas não estão limitados a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, e n-hexano. Tipicamente, isobutano é usado como o diluente em uma polimerização de mistura semifluida. Exemplos desta tecnologia são encontrados nas Patentes U. S. de números 4.424.341, 4.501.885, 4.613.484, 4.737.280, e 5.597.892, cada uma das quais está aqui

incorporada em sua integridade para referência.

[0108] Para os propósitos da invenção, o termo reator de polimerização inclui qualquer reator de polimerização ou sistema de reator de polimerização conhecido na técnica que seja capaz de polimerizar os monômeros de olefina para produzir homopolímeros ou copolímeros da presente invenção. Tais reatores podem compreender reatores de mistura semifluida, reatores de fase gasosa, reatores em solução, e qualquer combinação destes. Os reatores de fase gasosa podem compreender reatores de leito fluidizado ou reatores tubulares. Os reatores de mistura semifluida compreendem ciclos verticais ou ciclos horizontais. Os reatores de solução podem compreender reatores de tanque agitado ou tipo autoclave.

[0109] Os reatores de polimerização adequados para a presente invenção podem compreender pelo menos um sistema de alimentação de material bruto, pelo menos um sistema de alimentação para catalisador ou sistema catalisador, pelo menos um sistema reator, pelo menos um sistema de recuperação de polímero ou qualquer combinação adequada destes. Os reatores adequados para a presente invenção podem também compreender qualquer um, ou uma combinação de, um sistema de armazenamento de catalisador, um sistema de extrusão, um sistema de resfriamento, um sistema de reciclagem de diluente, ou um sistema de controle. Tais reatores podem compreender remoção contínua e reciclagem direta do catalisador, diluente e polímero. Geralmente, os processos contínuos podem compreender a introdução contínua de um monômero, um catalisador e um diluente em um reator de polimerização e a remoção contínua deste reator de uma

suspensão compreendendo partículas de polímero e o diluente.

[0110]Os sistemas de reator de polimerização da presente invenção podem compreender um tipo de reator por sistema ou sistemas de reator múltiplo compreendendo dois ou mais tipos de reatores operados em paralelo ou em série. Sistemas de reator múltiplo podem compreender reatores conectados juntos para executar a polimerização, ou reatores que não estão conectados. O polímero pode ser polimerizado em um reator sob um conjunto de condições, e então o polímero pode ser transferido a um segundo reator para polimerização sob um conjunto de condições diferente.

[0111]Em um aspecto da invenção, o sistema de reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator de mistura semifluida de circulação. Tais reatores são conhecidos na técnica e podem compreender ciclos verticais e horizontais. Tais ciclos podem compreender um único ciclo ou uma série de ciclos. Reatores de circulação múltiplos podem compreender tantos ciclos verticais quanto ciclos horizontais. A polimerização de mistura semifluida pode ser executada em um solvente orgânico que pode dispersar o catalisador e o polímero. Exemplos de solventes adequados incluem butano, hexano, ciclohexano, octano e isobutano. Monômero, solvente, catalisador e qualquer comonômero são continuamente alimentados a um reator de circulação onde a polimerização ocorre. A polimerização pode ocorrer a temperaturas e pressões baixas. O efluente do reator pode ser vaporizado para remover a resina sólida.

[0112]Em ainda um outro aspecto desta invenção, o reator de polimerização pode compreender pelo menos um

reator de fase gasosa. Tais sistemas podem empregar uma corrente de reciclagem contínua contendo um ou mais monômeros continuamente circulados através do leito fluidizado na presença do catalisador sob condições de polimerização. A corrente de reciclagem pode ser retirada do leito fluidizado e reciclada de volta para dentro do reator. Simultaneamente, o produto polimérico pode ser retirado do reator e monômero novo ou fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. Tais reatores de fase gasosa podem compreender um processo para polimerização de fase gasosa de múltiplas etapas de olefinas, no qual as olefinas são polimerizadas na fase gasosa em pelo menos duas zonas de polimerização de fase gasosa independentes enquanto se alimenta um polímero contendo o catalisador formado em uma primeira zona de polimerização a uma segunda zona de polimerização.

[0113]Em ainda um outro aspecto desta invenção, o reator de polimerização pode compreender um reator tubular. Reatores tubulares podem produzir polímeros por iniciação de radical livre, ou empregando-se os catalisadores tipicamente usados para polimerização por coordenação. Os reatores tubulares podem ter várias zonas onde monômero fresco, iniciadores ou catalisador são adicionados. Monômero pode ser carregado em uma corrente gasosa inerte e pode ser introduzido em uma zona do reator. Iniciadores, catalisadores e/ou componentes catalisadores podem ser carregados em uma corrente gasosa e introduzidos em uma outra zona do reator. As correntes gasosas são misturadas para polimerização. Calor e pressão podem ser empregados apropriadamente para se obter condições de reação de

polimerização ideais.

[0114]Em um outro aspecto da invenção, o reator de polimerização pode compreender um reator de polimerização em solução. Durante a polimerização em solução, o monômero é contatado com a composição catalisadora por agitação adequada ou outros meios. Um veículo compreendendo um diluente orgânico inerte ou monômero em excesso pode ser empregado. Se desejado, o monômero pode ser colocado na fase de vapor em contato com o produto da reação catalítica, na presença ou ausência de material líquido. A zona de polimerização é mantida a temperaturas e pressões que irão resultar na formação de uma solução do polímero em um meio de reação. A agitação pode ser empregada durante a polimerização para se obter melhor controle de temperatura e para manter misturas de polimerização uniformes por toda a zona de polimerização. Meios adequados são utilizados para dissipar o calor exotérmico da polimerização. A polimerização pode ser efetuada de uma maneira descontínua ou de uma maneira contínua. O reator pode compreender uma série de pelo menos um separador que emprega alta pressão e baixa pressão para separar o polímero desejado.

[0115]Em um aspecto adicional da invenção, o sistema de reator de polimerização pode compreender a combinação de dois ou mais reatores. A produção de polímeros em múltiplos reatores pode incluir vários estágios em pelo menos dois reatores de polimerização separados interconectados por um dispositivo de transferência que torna possível transferir os polímeros resultantes do primeiro reator de polimerização para o segundo reator. As condições de polimerização desejadas em um dos reatores podem ser

diferentes das condições de operação dos outros reatores. Alternativamente, a polimerização em múltiplos reatores pode incluir a transferência manual do polímero de um reator aos reatores subseqüentes para polimerização continuada. Tais reatores podem incluir qualquer combinação incluindo, mas não limitada aos reatores de circulação múltiplos, reatores a gás múltiplos, uma combinação de reatores de circulação e a gás, uma combinação de reatores tipo autoclave ou reatores em solução com reatores a gás e de circulação, múltiplos reatores em solução, ou múltiplos reatores tipo autoclave.

[0116]Após os polímeros serem produzidos, eles podem ser formados em vários artigos, incluindo, mas não limitados a recipientes domésticos, utensílios, produtos de filme, tambores, tanques de combustível, tubos, geomembranas e revestimentos. Vários processos podem formar estes artigos. Freqüentemente, aditivos e modificadores são adicionados ao polímero a fim de fornecer efeitos desejados. Utilizando-se a invenção aqui descrita, os artigos podem provavelmente ser produzidos a um custo mais baixo, enquanto se mantém a maior parte ou todas as propriedades únicas dos polímeros produzidos com os catalisadores do composto de metal de transição.

Definições

[0117]A fim de definir mais claramente os termos aqui usados, as seguintes definições são fornecidas. Para o caso em que qualquer definição ou uso fornecidos por qualquer documento aqui incorporado por referencia entre em conflito com a definição ou uso aqui fornecidos, a definição ou uso aqui fornecidos prevalecem.

[0118]O termo "polímero" é aqui usado para significar homopolímeros compreendendo etileno e/ou copolímeros de etileno e um outro comonômero olefínico. Polímero é também usado aqui para significar homopolímeros e copolímeros de acetilenos.

[0119]O termo atmosfera inerte é aqui usado para se referir a qualquer tipo de atmosfera ambiente que seja substancialmente não reativa em relação à reação particular, processo ou material ao redor do qual a atmosfera circunda ou cobre. Assim, este termo é tipicamente usado aqui para se referir ao uso de um gás circundante substancialmente livre de oxigênio e livre de umidade, incluindo não mas limitado a argônio seco, nitrogênio seco, hélio seco ou misturas destes, quando qualquer precursor, componente, intermediário ou produto de uma reação ou processo é sensível aos gases particulares ou umidade. Adicionalmente, a atmosfera inerte é também usada aqui para se referir ao uso de ar seco como uma atmosfera circundante quando os precursores, componentes, intermediários ou produtos da reação ou processo são apenas sensíveis à umidade e não sensíveis ao oxigênio. Entretanto, a atmosfera inerte, conforme aqui usada, irá excluir tipicamente CO₂ ou CO porque estes gases podem ser reativos em relação à reação, processo ou material particular ao redor do qual eles irão circundar ou cobrir, apesar de seu uso ocasional como gases circundantes inertes em outros processos.

[0120]Os termos composição catalisadora, mistura catalisadora e etc. são aqui usados para se referirem à mistura de componentes catalisadores aqui divulgados, sem

considerar o produto real da reação dos componentes, a natureza do sítio catalítico ativo, ou o destino de qualquer componente tal como o composto organometálico e ativador. Portanto, os termos composição catalisadora, mistura catalisadora e etc. incluem tanto composições heterogêneas quanto composições homogêneas.

[0121]O termo hidrocarbíl é usado para especificar um grupo de radical hidrocarboneto que inclui, mas não está limitados a aril, alquil, cicloalquil, alquenil, cicloalquenil, cicloalcadienil, alquinil, aralquil, aralquenil, aralquinil e etc., e inclui todos os derivados substituídos, não substituídos, ramificados, lineares e substituídos com heteroátomo destes.

[0122]Os termos ativador, cocatalisador e termos relacionados são descrições genéricas usadas para se referirem aos compostos, composições ou misturas que são contatados com os compostos de metal de transição para formar as composições catalisadoras desta invenção, sem considerar qualquer reação particular ou mecanismo pelo qual tais compostos, composições ou misturas funcionam. Os ativadores incluem, mas não estão limitadas a: compostos tais como um aluminoxano, um composto de organoboro, um composto iônico ionizante, um material de argila, um óxido sólido quimicamente tratado, ou qualquer combinação deste. Em um outro aspecto, o termo ativador é usado para se referir a composições ou misturas, exemplos dos quais incluem, mas não estão limitados a misturas de óxidos sólidos quimicamente tratados e compostos de organoalumínio, e misturas de argilas ou outros materiais em camada e compostos de organoalumínio.

[0123]O termo óxido sólido quimicamente tratado é usado de forma passível de mudança com termos tais como suporte ativador ácido sólido, suporte ativador ácido, ou simplesmente suporte ativador, e etc. para indicar um sólido quimicamente tratado, óxido inorgânico de porosidade relativamente alta, que exhibe comportamento de ácido de Lewis ou ácido de Bronsted, surgindo do tratamento do óxido sólido com um componente de retirada de elétrons, tipicamente um ânion de retirada de elétrons ou um composto de fornecimento de ânion de retirada de elétrons. Estes termos não são usados para concluir que estes componentes são inertes, e estes componentes não devem ser interpretados como um componente inerte da composição catalisadora. Em vez disso, os óxidos sólidos quimicamente tratados em combinação com os compostos de organoalumínio compreendem ativadores dos compostos de metal de transição e compreendem um componente insolúvel da composição catalisadora desta invenção para produzir polímeros, e nos quais os sítios catalíticos ativos estão situados, e não são objetivados para serem limitantes.

[0124]Embora quaisquer métodos, dispositivos e materiais similares ou equivalentes àqueles aqui descritos possam ser usados na prática ou teste da presente invenção, os métodos, dispositivos e materiais típicos são conforme aqui descritos.

[0125]Todas as publicações e patentes aqui mencionadas estão aqui incorporadas por referência para o propósito de descrição e divulgação, por exemplo, as construções e metodologias que são descritas nas publicações, as quais podem ser usadas em conexão com a invenção presentemente

descrita. As publicações discutidas acima e por todo o texto são fornecidas somente para sua divulgação antes da data de depósito do presente pedido. Nada aqui deve ser interpretado como uma admissão de que os inventores não são designados para antedatar tal divulgação em virtude da invenção anterior.

[0126] Para qualquer composto particular aqui divulgado, qualquer estrutura geral apresentada também abrange todos os isômeros conformacionais, regioisômeros e estereoisômeros que podem surgir de um conjunto particular de substituintes. A estrutura geral também abrange todos os enantiômeros, diastereoisômeros, e outros isômeros óticos se nas formas enantioméricas ou racêmicas, assim como misturas de estereoisômeros, como o contexto exige.

[0127] A presente invenção está também ilustrada pelos seguintes exemplos, que não devem ser interpretados de qualquer forma como impondo limitações ao escopo desta. Do contrário, deve ser claramente compreendido que recursos podem ser tidos para vários outros aspectos, modalidades, modificações e equivalentes desta que, após a leitura da descrição aqui, podem auto-sugerir àqueles habilitados na técnica sem se afastar do espírito da presente invenção ou o escopo das reivindicações em anexo.

[0128] Nos seguintes exemplos, a menos que de outra forma especificado, as sínteses e preparações descritas aqui foram executadas sob uma atmosfera inerte tal como nitrogênio e/ou argônio. Solventes foram adquiridos de fontes comerciais e foram tipicamente secos sobre alumina ativada antes do uso, ou destilado do metal potássio antes do uso. A menos que de outra forma especificado, os

reagentes foram obtidos de fontes comerciais.

EXEMPLO 1

Métodos de Teste

[0129]Um "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument", adquirido de Quantachrome Corporation, Syosset, N. Y., foi usado para determinar as áreas de superfície e volumes de poro dos suportes ativadores de óxido tratado desta invenção. O índice de fusão (MI) do produto polimérico foi determinado usando-se uma carga de 2,16 kg e o índice de fusão de alta carga (HLMI) foi determinado com uma carga de 21,6 kg a 190°C de acordo com ASTM D-1238. A densidade do polímero foi determinada em gramas por centímetro cúbico (g/cm³) em uma amostra moldada por compressão, resfriada a cerca de 15°C por hora, e condicionada por cerca de 40 horas à temperatura ambiente de acordo com ASTM D1505 e ASTM D1928, procedimento C.

[0130]Os pesos moleculares e distribuições de peso molecular foram obtidos usando-se uma unidade de cromatografia de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) com triclorobenzeno (TCB) como o solvente, com uma taxa de fluxo de 1 mL/minuto a uma temperatura de 145°C. BHT (2,6-di-terc -butil-4-metilfenol) a uma concentração de 0,5 g/L foi usado como um estabilizador no TCB. Um volume de injeção de 200 µL foi usado com uma concentração nominal de polímero de 1,5 mg/mL. A dissolução da amostra no TCB estabilizado foi executada aquecendo-se a 150°C por 5 horas com agitação branda ocasional. As colunas usadas foram três colunas Mixed A LS (7,8 x 300 mm) e foram calibradas com um padrão de polietileno linear amplo

(resina ChevronPhillips Marlex® BHB 5003) para o qual o peso molecular foi determinado.

EXEMPLO 2

[0131]Os compostos de metal de transição foram preparados de acordo com métodos padrões conforme divulgado em: Latesky, S. L., Keddington, J., McMullen, A. K., Rothwell, I. P. Inorg. Chem. 1985, 24, 995-1001; Durfee, L. D., Latesky, S. L., Rothwell, I. P., Huffman, J. C., Foltling, K., Inorg. Chem. 1985, 24, 4659-4573; Kanehisa, N., Kai, Y., Kasai, N., Yasuda, H., Nakayama, Y., Yakei, K., Nakamura, A., Chemistry Letters 1990, 2167-2170, Shah, A., Singh, A., Mehrotra, R.C., Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry 1993, 32A(7), 632.

[0132]O composto E foi adquirido de Strem Chemical Company e usado como recebido.

EXEMPLO 3

Preparação do Suporte Ativador de Alumina Sulfatada

[0133]W.R. Grace Alumina A foi primeiro calcinada em ar a 648,8-760°C. Após a calcinação, o volume do poro era de 1,4-1,8 cm³/g e a área de superfície era de 300-325 m²/g. Então a alumina foi impregnada até umedecimento incipiente usando-se uma solução aquosa de H₂SO₄ a uma carga de 15-16% em peso de SO₄. Este material foi então "seco rapidamente" a 148,8-176-6°C. A alumina sulfata foi então passada através de uma tela de malha 50 para remover quaisquer partículas grandes. Aproximadamente 10 gramas deste material de alumina sulfatada foram então calcinados em um leito fluidizado por ar seco ou nitrogênio a uma temperatura fixa de 600°C por 3-4 horas. Durante esta etapa

de calcinação, a temperatura foi primeiro aumentada à temperatura fixa a uma taxa de 4°C/minuto. O fluxo de gás era de 45,3-50,97 L/h. Após calcinação, a alumina sulfatada foi armazenada sob nitrogênio seco até ser usada.

EXEMPLO 4

Descrição geral dos cursos da polimerização

[0134]As polimerizações foram executadas em um reator agitado Autoclave Engineers de 3,79 L, preparado com empacotamento sem óleo com um agitador plano girando a 73,30 rad/seg. A temperatura do reator foi regulada controlando-se a temperatura da água no invólucro de aço usando-se trocadores de calor de vapor e água, com instrumentação eletrônica para controlar os fluxos. Catalisadores foram adicionados enquanto a temperatura do autoclave estava abaixo de 40°C sob uma purga de isobutano. O autoclave foi então selado e 2 L de isobutano foram então adicionados e a agitação começou a 73,30 rad/seg. O aquecimento do reator foi então iniciado e à medida que a temperatura do reator alcançou 60°C, a adição de etileno foi iniciada. O hexeno foi descarregado com o etileno a partir de um recipiente em linha no topo do reator. A temperatura e pressão indicadas foram então rapidamente atingidas. O reator foi mantido sob estas condições por 60 minutos alimentando-se etileno sob demanda. A polimerização foi então finalizada expelindo-se os voláteis ao sistema de combustão. Este processo deixou o polietileno como um sólido úmido no reator, que foi coletado, e o ar sólido seco para produzir polietileno granular.

EXEMPLO 5

Polimerização usando o dicloreto de [bis(2,6-ditercbutilfenolato)]titânio, (A)

[0135]Para cada curso, a um reator agitado Autoclave Engineers de 3,79 L foi adicionado 1 mL de uma solução 1M de triisobutilalumínio (TIBAL) em hexanos como um co-catalisador, 10 mg do complexo de metal de transição A e 200 mg da alumina sulfatada do Exemplo 3. O autoclave foi selado e 2L de isobutano foram adicionados e a agitação começou a 73,30 rad/seg. O aquecimento do reator foi então iniciado. Uma vez que o reator alcançou 60°C, etileno (e 1-hexeno, se usado) foi adicionado. O reator foi mantido sob estas condições por 60 minutos alimentando-se etileno sob demanda. A polimerização foi então finalizada expelindo-se os voláteis ao sistema de combustão. Este procedimento deixou o polietileno como um sólido úmido no reator. O sólido de polietileno foi então seco a ar. Os resultados são apresentados nas Tabela 1.

Tabela 1

Cur so n°	Catalisa dor A (mg)	TIB AL (mL)	Ativa dor (mg)	Polím ero (g)	MI (g/1 0 min)	HLM I (g/ 10 min)	Densida de (g/cm ³)	Mw /100 0	Mn /10 00	Mw/ Mn
1	10	1	200	85	0	0	0,9416	1789	165	10, 8

[0136]O curso n° 1 foi conduzido a 80°C, etileno a 3,79

MPa.

EXEMPLO 6Processo de Polimerização usando-se tetrakis(2,6-diisopropilfenolato)]zircônio, (B)

[0137]A um reator agitado Autoclave Engineers de 3,79 L foram adicionados 15 mg do complexo de metal de transição B, 200 mg da alumina sulfatada do Exemplo 3, e 1 mL de uma solução 1M de triisobutilalumínio (TIBAL) em hexanos como um co-catalisador. O autoclave foi então selado e 2 L de isobutano foram adicionados e a agitação começou a 73,30 rad/seg. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator alcançou 60°C, a adição de etileno começou. O ponto definido de 90°C e 3,79 MPa foi então rapidamente alcançado. O reator foi mantido sob estas condições por 60 minutos alimentando-se etileno sob demanda. A polimerização foi então finalizada expelindo-se os voláteis ao sistema de combustão. Este procedimento deixou o polietileno como um sólido úmido no reator. O sólido de polietileno foi então seco a ar. Os resultados são apresentados nas Tabela 2.

Tabela 2

Curso n°	Catalisador A (mg)	TIBAL (mL)	Ativador (mg)	Polímero (g)	MI (g/10 min)	HLM I (g/10 min)	Densidade (g/cm ³)	Mw /100	Mn /100	Mw/Mn
2	15	1	200	25	0	0	0,9456	2842	133	2,16

EXEMPLO 7Processo de Polimerização usando-se dicloro[bis(2,6-dimetilfenolato)]zircônio bis (tetrahidrofurano), (C)

[0138] Para cada curso, a um reator agitado Autoclave Engineers de 3,79 L foram adicionados 10 mg do complexo de metal de transição C e 200 mg da alumina sulfatada do Exemplo 3, e 1 mL de uma solução 1M de triisobutilalumínio em hexanos. O autoclave foi então selado e 2 L de isobutano foram adicionados e a agitação começou a 73,30 rad/seg. O aquecimento do reator foi então iniciado. Uma vez que o reator alcançou 60°C, etileno (e 1-hexeno, se usado) foi adicionado. O ponto definido de 90°C e 3,79 MPa foi então rapidamente alcançado. O reator foi mantido sob estas condições por 60 minutos alimentando-se etileno sob demanda. A polimerização foi então finalizada expelindo-se os voláteis ao sistema de combustão. Este procedimento deixou o polietileno como um sólido úmido no reator. O sólido de polietileno foi então seco a ar. Os resultados são apresentados nas Tabela 3.

Tabela 3

Cur so n°	Catalisa dor A (mg)	TIB AL (mL)	Ativa dor (mg)	Polím ero (g)	MI (g/1 0 min)	HLM I (g/ 10 min)	Densida de (g/cm ³)	Mw /100 0	Mn /10 00	Mw/ Mn
3	10	1	200	141	0	0	0,9462	1381	129	10, 7

EXEMPLO 8

Processo de Polimerização usando [(2,6-ditercbutil-4-metil)fenolato]zircônio tribenzil, (D)

[0139] Para cada curso, a um reator agitado Autoclave Engineers de 3,79 L foram adicionados 8 mg do complexo de metal de transição D e 160 mg do ativador/suporte do Exemplo 3. O autoclave foi selado e 2 L de isobutano foram adicionados e a agitação começou a 73,30 rad/seg. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator alcançou 60°C, a adição de etileno começou. O reator foi mantido sob condições de 90°C e 3,79 MPa por 60 minutos alimentando-se etileno sob demanda. A polimerização foi então finalizada expelindo-se os voláteis ao sistema de combustão. Este procedimento deixou o polietileno como um sólido úmido no reator. O sólido de polietileno foi então seco a ar. Os resultados são apresentados nas Tabela 4.

Tabela 4

Curso nº	Catalisador A (mg)	Ativador (mg)	Polímero (g)	MI (g/10 min)	HLM I (g/10 min)	Densidade (g/cm ³)
4	8	160	133	0	0	0,9374

EXEMPLO 9

Processo de Polimerização usando tetrakis(dimetilamino)zircônio, (E)

[0140] A um reator agitado Autoclave Engineers de 3,79 L foi adicionado o complexo de metal de transição E, alumina sulfatada do Exemplo 3, e 0,5 mL de uma solução 1M de

triisobutilalumínio em hexanos. O autoclave foi então selado e 2 L de isobutano foram adicionados e a agitação começou a 73,30 rad/seg. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator alcançou 60°C, a adição de etileno começou. O ponto definido de 90°C e 3,79 MPa foi então rapidamente alcançado. O reator foi mantido sob estas condições por 60 minutos alimentando-se etileno sob demanda. A polimerização foi então finalizada expelindo-se os voláteis ao sistema de combustão. Este procedimento deixou o polietileno como um sólido úmido no reator. O sólido de polietileno foi então seco a ar. Os resultados são apresentados nas Tabela 5.

Tabela 5

Curso nº	Catalisador A (mg)	Ativador (mg)	TIB AL (mL)	1-hexeno (g)	Polímero (g)	MI (g/10 min)	HLM I (g/10 min)
5	10	189	0,5	0	0	0	0
6	10	192	0,5	10	10	0	0

REIVINDICAÇÕES

1. Composição catalisadora **caracterizada** pelo fato de compreender:

a) um composto de metal de transição com a seguinte fórmula:



M é selecionado a partir de titânio, zircônio ou háfnio;

(X^1) , (X^2) , (X^3) e (X^4) são independentemente selecionados a partir de alquil, aril, alcaril, silil, amido, imido, imino, fosfinimida, formamidinil, difosfazano, alcóxido, arilóxido, tiol ou haleto, com a condição de que (X^1) , (X^2) , (X^3) e (X^4) não sejam todos benzil ou nem todos trimetilsililmetil;

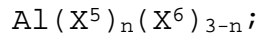
$(L^1)_m$ e $(L^2)_n$ são ligantes doadores neutros, m e n são cada um 0, 1 ou 2; e

b) um óxido Sólido quimicamente tratado, em que o óxido sólido quimicamente tratado compreende um óxido sólido tratado com um ânion que retira elétrons.

2. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstato, uma argila, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos misturados destes, ou misturas destes.

3. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o ânion que retira elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou qualquer combinação destes.

4. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de também compreender um composto de organoalumínio com a seguinte fórmula:



onde (X⁵) é um hidrocarbilo possuindo de 1 a 20 átomos de carbono; (X⁶) é um alcóxido ou arilóxido, qualquer um dos quais possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive.

5. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que L é selecionado a partir de éteres, furanos, aminas ou nitrilas.

6. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de também compreender um aluminoxano, um composto de organoboro, um composto iônico ionizante ou qualquer combinação destes.

7. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o composto de metal de transição é:

dicloreto de [bis(2,6-ditercbutil)fenolato]titânio;

[tetracis(2,6-diisopropil)fenolato]zircônio;

diclorobis(2,6-dimetilfenolato) bis
(tetrahidrofurano)zircônio;

[(2,6-ditercbutil-4-metil)fenolato]zircônio tribenzil;

ou

tetracis(dimetilamido)zircônio.

8. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada** pelo fato de que o óxido sólido quimicamente tratado é alumina fluoretada, alumina

clorada, alumina bromada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina clorada, alumina sulfatada, sílica-alumina sulfatada, ou uma combinação destes.

9. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que o composto de organoalumínio é trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), tripropilalumínio, etóxido de dietilalumínio, tributilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, triisobutilalumínio (TIBAL), cloreto de dietilalumínio ou quaisquer combinações destes.

10. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que a proporção de peso entre o composto de organoalumínio e o óxido sólido quimicamente tratado é de 5:1 a 1:1000.

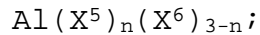
11. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a proporção de peso entre o óxido sólido quimicamente tratado e o composto de metal de transição é de 10.000:1 a 1:1.

12. Processo para produzir a composição catalisadora, como definida na reivindicação 1, **caracterizado** por compreender contatar o composto de metal de transição com um ativador que compreende o óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétrons;

onde o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstato, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos misturados destes, ou misturas destes, e

o ânion que retira elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou qualquer combinação destes.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de também compreender contatar a composição catalisadora com um composto de organoalumínio com a seguinte fórmula:



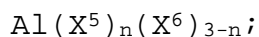
onde (X⁵) é um hidrocarbíl possuindo de 1 a 20 átomos de carbono; (X⁶) é um alcóxido ou arilóxido, qualquer um dos quais possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive.

14. Processo para polimerizar olefinas, **caracterizado** por compreender contatar a composição catalisadora, como definida na reivindicação 1, com pelo menos um tipo de monômero olefínico;

onde o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstos, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos misturados destes, ou misturas destes, e

o ânion que retira elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou qualquer combinação destes.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de também compreender um composto de organoalumínio com a seguinte fórmula:



onde (X⁵) é um hidrocarbíl possuindo de 1 a 20 átomos de carbono; (X⁶) é um alcóxido ou arilóxido, qualquer um dos quais possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que a polimerização é conduzida

em um reator de mistura semifluída de circulação, um reator de solução, um reator de fase gasosa, ou qualquer combinação destes.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de olefina é etileno.