



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

(21) PI 0820630-9 A2



(22) Data do Depósito: 14/11/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 22/12/2020

(54) Título: SISTEMA CATALIZADOR DE POLIMERIZAÇÃO E MÉTODO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA

(51) Int. Cl.: C08F 10/00; C08F 4/64; C08F 4/6592.

(30) Prioridade Unionista: 15/11/2007 US 61/003,181.

(71) Depositante(es): UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC.

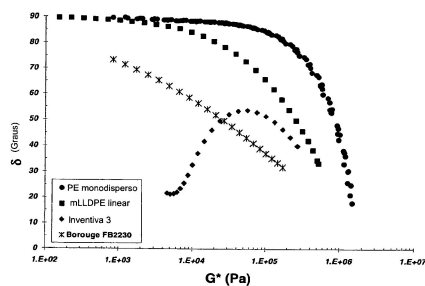
(72) Inventor(es): RAINER KOLB; DONGMING LI; FRANCIS C. RIX; CESAR A. GARCIA-FRANCO.

(86) Pedido PCT: PCT US2008012823 de 14/11/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/064482 de 22/05/2009

(85) Data da Fase Nacional: 14/05/2010

(57) Resumo: SISTEMA CATALIZADOR DE POLIMERIZAÇÃO E MÉTODO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLIFINA. Sistema catalizadores de polimerização incluindo três ou mais compostos catalizadores são providos. Métodos para a polimerização de olefina incluindo os sistemas catalizadores acima mencionados são também providos.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SISTEMA CATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO E MÉTODO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA**".

Referência cruzada a pedidos relacionados

5 O pedido reivindica o benefício de nº de série 61/003,181, depositado em 15 de novembro, 2007, cuja divulgação será incorporada por referência, na sua totalidade.

CAMPO DA INVENÇÃO

10 Sistemas catalisadores de polimerização incluindo três ou mais compostos catalisadores são providos. Métodos para a polimerização de olefinas incluindo os sistemas catalisadores mencionados acima são também providos.

FUNDAMENTOS

15 O uso de compostos de metaloceno em catalisadores de polimerização, e o uso de catalisadores metalocênicos para polimerização são conhecidos. No entanto, continua havendo um esforço contínuo para desenvolver catalisadores de metaloceno, processos de polimerização usando tais catalisadores, e resinas de poliolefina e produtos feitos com elas, cada um possuindo propriedades vantajosas e desempenho.

20 Há diversas referências para discutir os sistemas catalisadores de metaloceno compreendendo pelo menos dois componentes do catalisador, em que pelo menos um componente é um metal de catalizadoroceno. Veja, por exemplo, Patente U.S. nº 4,530,914, 4,937,299, 5,470,811, 5,516,848, 5,696,045, 6,492,472, 7,141,632, 7,163,906, 7,172,987, e EP-A2-
25 0 743 327, EP-B 1-0 310 734, EP-B 1-516 018.

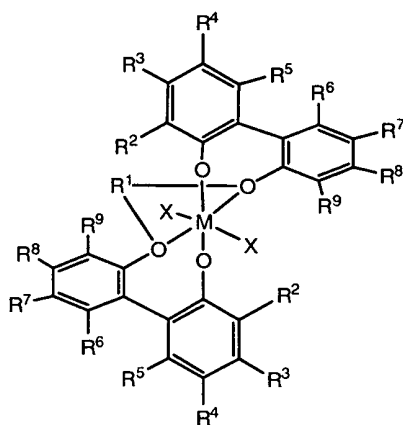
Além disso, há também referências direcionadas a processos de polimerização nos quais dois ou mais reatores de polimerização são unidos em série, onde um catalisador é usado em um primeiro reator para produzir um primeiro polímero que é alimentado então em um segundo reator com o
30 mesmo ou catalisador diferente, geralmente em condições de reator diferentes. Veja, por exemplo, Patente U.S. No. 5,665,818 e EP-B 1-0 527 221. No entanto, uma série ou processos de reator em multiestágios são caros e

mais difíceis de operar.

Assim, continua havendo uma necessidade de novos processos e composições catalisadoras para a produção de produtos de poliolefinas multimodais.

5 SUMÁRIO

De acordo com uma modalidade, é provido um sistema catalisador compreendendo um primeiro composto catalisador, um segundo composto catalisador, e um terceiro composto catalisador, em que o primeiro composto catalisador é um metalloceno, o segundo composto catalisador tem a seguinte estrutura I:



Estrutura I

em que M é um metal do Grupo 4 (IUPAC; nova notação), por exemplo, M pode ser Ti, Zr, ou Hf, cada R¹ a R⁹ pode ser qualquer um dos hidretos, haletos, alquilas ou arilas, em que as alquilas ou arilas podem opcionalmente ser substituídas, e X é pelo menos um grupo de saída, por exemplo, X pode ser qualquer um dos F, Cl, Br, I, Me, BNZ, CH₂SiMe₃ ou C₁ a C₅ alquilas, o terceiro composto catalisador sendo um grupo de 15 átomos e compostos catalisadores contendo metal, e, opcionalmente pelo menos um cocatalisador e/ou pelo menos um suporte.

20 BREVE ESCRITÃO DOS DESENHOS

A figura 1 apresenta uma comparação de esquemas de Van Gulp-Palmen de resinas exemplares não limitantes da divulgação e resinas convencionais.

A figura 2 apresenta uma comparação da resitência à fusa de

resinas exemplares não limitantes da divulgação e resinas convencionais tendo MI baixo.

5 A figura 3 apresenta a viscosidade extensional uniaxial transitória de resina 3 exemplar não limitante da divulgação como uma função de tempo.

A figura 4 apresenta uma comparação das características de cisalhamento fino de uma resina exemplar não limitante da divulgação e uma resina de controle.

10 A figura 5 apresenta uma comparação de resinas exemplares não limitantes da divulgação e resinas convencionais.

A figura 6 apresenta uma comparação de esquemas Van Gurp-Palmen de resinas exemplares não limitantes da divulgação e uma resina de controle.

15 A figura 7 apresenta uma comparação de esquemas Van Gurp-Palmen de resinas exemplares não limitantes da divulgação e resinas convencionais.

DESCRIÇÃO DETALHADA

20 Antes dos presentes compostos, componentes, composições, e/ou métodos serem divulgados e descritos, deve ser entendido que a menos que indicado de outra forma essa invenção não se limita a compostos, componentes, composições, reagentes, condições de reação, ligantes, estruturas de metaloceno específicos, ou semelhantes, assim como tais podem variar, salvo indicação em contrário. Também é preciso entender que a terminologia utilizada aqui é para o objetivo de descrever as modalidades particulares e não pretendem ser limitantes.

25 Deve também ser notado que, tal como usado na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares "uma", "um" e "o/a" incluem referências no plural salvo indicação em contrário especificada. Assim, por exemplo, a referência a "um grupo de saída", como em uma porção
30 "substituída com um grupo de saída" inclui mais de um grupo de saída, tal que a porção pode ser substituída com dois ou mais desses grupos. Da mesma forma, a referência a "um átomo de halogênio" como em uma porção

"substituída por um átomo de halogênio" inclui mais de um átomo de halogênio, tal que a porção pode ser substituída com dois ou mais átomos de halogênio, a referência a "um substituinte" inclui um ou mais substituintes, a referência a "um ligante" inclui um ou mais ligantes, e semelhantes.

5 Como usado aqui, todas a referência à Tabela Periódica dos Elementos e os seus grupos é a NOVA NOTAÇÃO publicada em HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, trigésima Edição, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproduzido com permissão da IUPAC), a menos que se faça referência à forma IUPAC anterior notada com algarismos ro-
10 manos (que aparece também no mesmo), ou salvo indicação em contrário.

 A presente divulgação provê sistemas catalisadores para a poli-
merização de olefinas, os métodos de preparação e método de utilização de
tais sistemas catalisadores, e polímeros e produtos feitos dos mesmos. Os
sistemas catalisadores da divulgação compreendem pelo menos três com-
15 postos ou componentes catalisadores - um primeiro composto catalisador,
um segundo composto catalisador, e um terceiro composto catalisador. Os
sistemas catalisadores podem adicionalmente compreender um ou mais
compostos catalisadores adicionais. Quaisquer dois ou mais sistemas catali-
sadores da divulgação podem ser combinados para produzir um sistema
20 catalisador da divulgação. Os termos "sistema catalisador misturado" e "ca-
talisador misto" podem ser utilizados de forma intercambiável aqui com "sis-
tema catalisador".

 Em uma classe de modalidades, os sistemas catalisadores da
presente divulgação compreendem um primeiro componente catalisador que
25 produz poliolefina de peso molecular geralmente baixo, e um segundo com-
ponente catalisador que produz poliolefina de peso molecular geralmente
alto. O terceiro componente catalisador pode produzir uma poliolefina de
peso molecular intermediário. Como conhecido por um versado na técnica,
embora o peso molecular preciso de uma poliolefina produzida por um cata-
30 lisador de polimerização, em uma reação de polimerização seja dependente
das condições de reação, incluindo, mas não limitado a, temperatura da rea-
ção, concentração de hidrogênio, e concentração de comonômero, catalisa-

dores podem ser descritos pelo peso molecular geral da poliolefina que eles produzem em condições de reator padrão, ou uma série de condições de reator padrão. O primeiro componente catalisador que produz poliolefina de baixo peso molecular pode ser aqui referido como um "catalisador de peso molecular baixo". O segundo componente catalisador que produz poliolefina de peso molecular geralmente alto pode ser aqui referido como um "catalisador de peso molecular muito alto". O terceiro componente catalisador que produz a poliolefina de peso molecular intermediário pode ser referido como "catalisador de peso molecular intermediário". Deve ser entendido que o peso molecular é uma referência ao polímero produzido pelo catalisador, e não ao peso molecular do catalisador propriamente dito.

Como usado aqui, "baixo peso molecular" é definido como sendo um peso molecular ponderal médio (Mw) na faixa de cerca de 40.000 a cerca de 200.000 g/mol, mais preferivelmente de cerca de 50.000 a cerca de 180.000 g/mol, ainda mais preferivelmente de cerca de 60.000 a cerca de 175.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de cerca de 70.000 a cerca de 150.000 g/mol. Em uma modalidade não-limitante, baixo peso molecular é de cerca de 100.000 g/mol. Como usado aqui, "alto peso molecular" é definido como um peso molecular ponderal médio (Mw) maior do que cerca de 1 milhão g/mol, mais preferivelmente maior do que cerca de 1,5 milhão g/mol, ainda mais preferivelmente maior do que cerca de 2 milhões g/mol, e ainda mais preferivelmente maior do que cerca de 3 milhões g/mol. Em uma modalidade não-limitante, alto peso molecular é de cerca de 5 milhões g/mol. "Peso molecular intermediário" é definido como uma queda de Mw entre aqueles de alto e baixo acima definidos.

Como usado aqui, a frase "caracterizado pela fórmula" não se destina a ser uma limitação e é usada da mesma forma em que "compreendendo" é comumente usado. A expressão "independentemente selecionado" é aqui utilizada para indicar que os grupos R, por exemplo, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ e podem ser idênticos ou diferentes (por exemplo, R¹, R², R³, R⁴, e R⁵ podem todos ser alquilas substituídas ou R¹ e R² podem ser uma alquila substituída e R³ pode ser uma arila, etc.) O uso do singular inclui o uso do plural e

vice-versa (por exemplo, um solvente hexano, inclui hexanos). Um grupo chamado I geralmente terá a estrutura que é reconhecida na técnica como correspondente aos grupos R tendo esse nome.

Os termos "compostos" e "complexo" são geralmente usados alternadamente nesta especificação, mas aqueles versados na técnica pode reconhecer certos compostos como complexos e vice-versa.

Os termos "pré-catalisador", "catalisador", "composto de metal pré-catalisador", "composto de metal catalisador", "componente catalisador" são geralmente usados alternadamente nesta especificação, mas aqueles versados na técnica podem reconhecer certos pré-catalisadores como catalisadores e vice-versa.

Os termos de "monômero" e "comonômero" são geralmente usados alternadamente nesta especificação, mas aqueles versados na técnica podem reconhecer certos monômeros como comonômeros e vice-versa.

Para fins de ilustração, determinados grupos representativos são definidos aqui. Estas definições são destinadas a suplementar e ilustrar, não excluindo, as definições conhecidas dos versados na técnica. "Opcional" ou "opcionalmente" significa que o evento ou circunstância descritos a seguir podem ou não ocorrer, e que a descrição inclui os casos em que tal evento ou circunstância ocorre e os casos em que isso não ocorre. Por exemplo, a frase "hidrocarbila opcionalmente substituída" significa que uma porção hidrocarbila pode ou não ser substituída e que a descrição inclui tanto hidrocarbila insubstituída e hidrocarbila onde há substituição.

O termo "alquila" como aqui utilizado refere-se a um grupo de hidrocarboneto saturado ramificado ou não ramificado tipicamente, embora não necessariamente contendo de 1 a cerca de 50 átomos de carbono, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, t-butila, octil, decyl, e similares, bem como os grupos cicloalquila, tais como ciclopentila, ciclohexila, etc. Geralmente, apesar de novamente não necessário, grupos alquila neste documento podem conter de 1 a cerca de 12 átomos de carbono. O termo "alquila inferior" pretende ser um grupo alquila de um a seis átomos de carbono, especificamente de um a quatro átomos de carbono. O termo alqui-

la também se refere a alquilas divalentes, tais como $-CR^2-$ que podem ser referidas como alquilenos ou hidrocarbilenos e podem ser substituídas com um ou mais grupos substituintes ou grupos contendo heteroátomo. "Alquila Substituída" se refere a alquila substituída com um ou mais grupos substituintes (por exemplo, benzila ou clorometila), e os termos "alquila contendo heteroátomo" e "heteroalquila" se referem a alquila em que pelo menos um átomo do carbono é substituído por um heteroátomo (por exemplo, $-CH_2OCH_3$ é um exemplo de um heteroalquila).

O termo "alquenila" como utilizado aqui se refere a um grupo de hidrocarboneto ramificado ou não ramificado tipicamente, embora não necessariamente contendo 2 a 50 átomos de carbono e pelo menos uma ligação dupla, tal como etenila, n-propenila, isopropenilmetilcetona, n-butenila, isobutenila, octenila, decenila, e semelhantes. Geralmente, embora novamente não necessariamente, os grupos alquenila aqui contêm 2 a cerca de 12 átomos de carbono. O termo "alquenila inferior" pretende ser um grupo alquenila de dois a seis átomos de carbono, especificamente dois a quatro átomos de carbono. "Alquenila substituída" e "heteroalquenila" refere-se a alquenila substituída com um ou mais grupos substituintes e os termos "alquenila contendo heteroátomo" e "heteroalquenila" referem-se alquenila em que pelo menos um átomo de carbono é substituído por um heteroátomo.

O termo "alquinila" como utilizado aqui se refere a um grupo de hidrocarboneto ramificado ou não ramificado tipicamente, embora não necessariamente contendo 2 a cerca de 50 átomos de carbono e pelo menos uma ligação tripla, tal como etinila, n-propinila, isopropinila, n-butinila, isobutinila, octinila, decinila, e semelhantes. Geralmente, embora novamente não necessariamente, grupos alquinila aqui podem ter de 2 a cerca de 12 átomos de carbono. O termo "alquinila inferior" pretende ser um grupo alquinila de dois a seis átomos de carbono, especificamente de três ou quatro átomos de carbono. "Alquinila substituída" refere-se a alquinila substituída com um ou mais grupos substituintes e os termos "alquinila contendo heteroátomo" e "heteroalquinila" referem-se a alquinila em que pelo menos um átomo de carbono é substituído por um heteroátomo.

O termo "alcóxi" como usado aqui pretende ser um grupo alquila ligado por uma única ligação de éter terminal, isto é, um grupo "alcóxi" pode ser representado como: --O-alquila onde alquila é tal como definido anteriormente. Um grupo "alcóxi inferior" pretende ser um grupo alcóxi tendo um a seis, mais especificamente um a quatro átomos de carbono. O termo "arilóxi" é usado de forma semelhante, com arila como definido abaixo. O termo hidróxi refere-se a --OH.

Do mesmo modo, o termo "alquiltio" como aqui utilizado pretende ser um grupo alquila ligado através de uma única ligação de tioéter terminal, isto é, um grupo "alquiltio" pode ser representado como: --S-alquila onde alquila é tal como definido anteriormente. Um grupo "tio alquila inferior" pretende ser um grupo tio alquila tendo um a seis, mais especificamente um a quatro átomos de carbono. O termo "ariltio" é utilizado de forma semelhante, com arila como definido abaixo. O termo "tióxi" refere-se a --SH.

O termo "arila", conforme usado aqui, e a menos que de outra maneira indicado, se refere a um substituinte aromático contendo um único anel aromático ou múltiplos aneis aromáticos que são fundidos juntos, ligados covalentemente, ou ligados a um grupo comum tal como uma porção de metileno ou mde etileno. Mais grupos arila específicos contêm um anel aromático ou dois ou três aneis aromáticos fundidos ou ligados, por exemplo, fenila, naftila, bifenila, antracenila, fenantrenila, e semelhantes. Em modalidades particulares, substituintes arila têm de 1 a cerca de 200 átomos de carbono, tipicamente de 1 a cerca de 50 átomos de carbono e, especificamente, de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. "Arila substituída" refere-se a uma porção arila substituída com um ou mais grupos substituintes (por exemplo, tolila, mesitila e perfluorofenila) e os termos "arila contendo heteroátomo" e "heteroarila" referem-se a arila em que pelo menos um átomo de carbono é substituído por um heteroátomo (por exemplo, aneis tais como tiofeno, piridina, isoxazol, pirazol, pirrol, furano, etc, ou análogos de benzo-fundidos desses aneis estão incluídos no termo "heteroarila"). Em algumas modalidades aqui, porções do multi-anel são substituintes e em tal uma modalidade uma porção do multi-anel pode ser anexada a um átomo adequado.

Por exemplo, "naftila" pode ser 1-naftila ou 2-naftil"; "antracênica" pode ser 1-antracênica, 2-antracênica ou 9-antracênica e "fenantrenila" pode ser 1-fenantrenil, 2-fenantrenila, 3-fenantrenila, de 4-fenantrenila ou 9-fenantrenila.

O termo "aralquila" refere-se a um grupo alquila com um substituinte arila, e o termo aralquilenos refere-se a um grupo alquilenos com um substituinte arila, o termo "alcarila" refere-se a um grupo arila que tem um substituinte alquila, e o termo alcarilenos refere-se a um grupo arilenos com um substituinte alquila.

Os termos "halo" e "halogênio" e "haleto" são usados no sentido convencional para se referirem a um substituinte de cloro, bromo, flúor ou iodo. Os termos "haloalquila", "haloalquênica" ou "haloalquinila" (ou alquila halogenada, "alquênica halogenada", ou "alquinila halogenada") refere-se a um grupo alquila alquênica ou alquinila, respectivamente, em que pelo menos um dos átomos de hidrogênio no grupo foi substituído por um átomo de halogênio.

O termo "contendo heteroátomo" assim como em "grupo hidrocarbônica contendo heteroátomo" refere-se a uma molécula ou fragmento molecular em que um ou mais átomos de carbono é substituído por um outro átomo de carbono, por exemplo, nitrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo, boro e silício. Da mesma forma, o termo "heteroalquila" refere-se a um substituinte de alquila que contém heteroátomo, o termo "heterocíclicos" refere-se a um substituinte cíclico que contém heteroátomo, o termo "heteroarila" refere-se a um substituinte de arila que contém heteroátomo, e semelhantes. Quando o termo "contendo heteroátomo" aparece antes de uma lista de possíveis grupos contendo heteroátomo, pretende-se que o termo se aplique a todos os membros desse grupo. Isto é, a frase "alquila, alquênica e alquinila contendo heteroátomo" deve ser interpretada como "alquila contendo heteroátomo, alquênica contendo heteroátomo e alquinila contendo heteroátomo."

"Hidrocarbônica" refere-se a radicais de hidrocarbônica contendo de 1 a cerca de 50 átomos de carbono, especificamente de 1 a cerca de 24 átomos de carbono, mais especificamente de 1 a cerca de 16 átomos de carbono, incluindo espécies ramificadas ou não ramificadas, saturadas ou insatu-

radas, tais como grupos alquila, grupos alquenila, grupos arila, e semelhantes. O termo "hidrocarbila inferior" pretende ser um grupo hidrocarbila de um a seis átomos de carbono, especificamente de um a quatro átomos de carbono. "Hidrocarbila substituída" refere-se a hidrocarbila substituída com um ou mais grupos substituintes, e os termos "hidrocarbila contendo heteroátomo" e "heterohidrocarbila" referem-se a hidrocarbila na qual pelo menos um átomo de carbono é substituído por um heteroátomo.

Por "substituído" assim como em "hidrocarbila substituída", "arila substituída", "alquila substituída", "alquenila substituída" e similares, em alusão a algumas das definições acima mencionadas, significa que em hidrocarbila, hidrocarbilenos, alquila, alquenila, arila ou outra porção, pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono é substituído por um ou mais substituintes que são grupos funcionais tais como hidroxila, alcóxi, alquiltio, fosfino, amino, halo, silila, e semelhantes. Quando o termo "substituído" aparece antes de uma lista de possíveis grupos substituídos, pretende-se que o termo se aplique a todos os membros desse grupo. Isto é, a frase "alquila, alquenila e alquinila substituída" deve ser interpretada como "alquila substituída, alquenila substituída e alquinila substituída". Da mesma forma, "alquila, alquenila e alquinila opcionalmente substituída" deve ser interpretada como "alquila opcionalmente substituída, alquenila opcionalmente substituída e alquinila opcionalmente substituída".

Por "divalente", como em "hidrocarbila divalente", "alquila divalente", "aril divalente" e similares, quer dizer que a hidrocarbila, alquila, arila ou porção está ligada em outros dois pontos a átomos, moléculas ou porções com os dois pontos de ligação sendo ligações covalentes. O termo "aromático" é usado em seu sentido usual, incluindo insaturação que é essencialmente deslocalizada por múltiplas ligações, tal como em torno de um anel.

Como usado aqui o termo "silila" refere-se ao radical $-\text{SiZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$, onde cada um dentre $\text{SiZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidreto e alquila, alquenila, alquinila opcionalmente substituída, alquila contendo heteroátomo, alquenila contendo heteroátomo,

alquinila contendo heteroátomo, arila, heteroarila, alcóxi, arilóxi, amino, silila e suas combinações.

Como usado aqui o termo "borila" refere-se ao grupo $-BZ^1Z^2$, onde cada um dentre Z^1 e Z^2 é como definido acima. Como usado aqui, o termo "fosfino" refere-se ao grupo PZ^1Z^2 , onde cada um dentre Z^1 e Z^2 é como definido acima. Como usado aqui, o termo "fosfina" refere-se ao grupo: $PZ^1Z^2Z^3$, onde cada um dentre Z^1 , Z^2 , Z^3 , tal como definido acima. O termo "amino" é aqui utilizado para se referir ao grupo $-NZ^1Z^2$, onde cada um dentre Z^1 e Z^2 é como definido acima. O termo "amina" é usado aqui para se referir ao grupo: $NZ^1Z^2Z^3$, onde cada um dentre Z^1 , Z^2 , Z^3 é como definido acima.

O termo "saturado" refere-se à falta de ligações duplas e triplas entre átomos de um grupo de radical, tal como etila, ciclohexila, pirrolidinila, e semelhantes. O termo "insaturado" refere-se à presença de uma ou mais ligações duplas e triplas entre átomos de um grupo de radical, tal como vinila, acetileto, oxazolinila, ciclohexenila, acetila, etc.

Sistema Catalisador

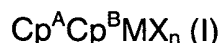
O sistema catalisador em suas diferentes modalidades pode incluir três ou mais compostos catalisadores, conforme descrito abaixo, bem como os compostos catalisadores descritos aqui com qualquer catalisador de polimerização apropriado conhecido por aqueles versados na técnica. Em uma classe de modalidades, o sistema catalisador pode incluir três ou mais compostos catalisadores para produzir um produto de polímero ou composição que possui uma distribuição de peso molecular multimodal (DMP). Um polímero/resina multimodal é aqui definido como um polímero/resina composto por dois ou mais picos, preferivelmente, mais de dois picos, em sua distribuição de peso molecular.

Catalisadores de Metalloceno

O componente de metal de catalizadoroceno pode incluir compostos "meio intercalados" e "completamente intercalados" tendo um ou mais ligantes Cp (ciclopentadienila e ligantes isolobal para ciclopentadienila) ligado a pelo menos um átomo de metal do Grupo 3 até Grupo 12, e um ou

mais grupo(s) de saída ligados ao pelo menos um átomo de metal. Doravante, estes compostos serão referidos como "metallocenos" ou "componentes de metal de catalizadoroceno.

Em um aspecto, o um ou mais componentes de metal de catalizadoroceno são representados pela fórmula (I):



O átomo de metal "M" do composto catalisador de metalloceno, conforme descrito em toda a especificação e reivindicações, pode ser selecionado a partir do grupo consistindo em átomos dos Grupos 3 até 12 e os átomos dos grupos dos lantanídeos em uma modalidade, e selecionado a partir do grupo consistindo em átomos dos Grupos 3 até 10 em uma modalidade mais particular, e selecionado a partir do grupo consistindo em Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir e Ni em uma modalidade ainda mais particular, e selecionado a partir do grupo consistindo em átomos dos Grupos 4, 5 e 6 em uma modalidade ainda mais particular, e átomos Ti, Zr, Hf em uma modalidade ainda mais particular, e Zr em ainda uma modalidade mais particular. O estado de oxidação do átomo de metal "M" pode variar 0 a +7, em uma modalidade, e em uma modalidade mais particular, é +1, +2, +3, +4 ou +5, e em ainda uma modalidade mais particular é +2, +3 ou +4. Os grupos ligados ao átomo de metal "M" é tal que os compostos descritos abaixo nas fórmulas e estruturas são neutros, salvo indicação em contrário. Os ligantes Cp formam pelo menos uma ligação química com o átomo de metal M para formar o "composto catalisador de metalloceno. Os ligandos Cp são distintos dos grupos de saída ligados ao composto catalisador, que não são altamente suscetíveis a reações de substituição/abstração.

M é como descrito acima, cada X é quimicamente ligado a M; cada grupo Cp é quimicamente ligado a M; e n é 0 ou um inteiro de 1 a 4, e 1 ou 2 em uma modalidade particular.

Os ligantes representadas por Cp^{A} e Cp^{B} na fórmula (I) podem ser iguais ou diferentes a ligantes ciclopentadienila ou ligantes isolobal para ciclopentadienila, um ou outro ou ambos dos quais podem conter heteroátomos e um ou outro ou ambos dos quais podem ser substituídos por um gru-

po R. Em uma modalidade, Cp^A e Cp^B são independentemente selecionados a partir do grupo consistindo em ciclopentadienila, indenila, tetrahydroindenila, fluorenila, e derivados substituídos de cada um.

5 Independentemente, cada Cp^A e Cp^B da fórmula (I) pode ser in-
 substituído ou substituído com qualquer um ou uma combinação de grupos
 de substituintes R. Exemplos não limitantes de grupos de substituintes R
 como usado na estrutura (I) incluem radicais de hidrogênio, hidrocarbilas,
 hidrocarbilas inferiores, hidrocarbilas substituídas, heterohidrocarbilas, alqui-
 las, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, al-
 10 quenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, al-
 quinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis
 inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquilas tios inferiores, ariltios, tióxis,
 arilas, arilas substtuídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alca-
 rilenos, haletos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas,
 15 heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomos, sililas, borilas,
 fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroílas, alquiltios,
 dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, arilóxicarbonilas, carbomoílas,
 alquila e dialquila-carbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e suas com-
 binações.

20 Exemplos não limitantes mais particular de substituintes alquila
 R associada com a fórmula (i) inclui metila, etila, propila, butila, pentila, hexi-
 la, ciclopentila, ciclohexila, benzila, fenila, metilfenil e grupos terc-butilfenila e
 similares, incluindo todos os seus isômeros, por exemplo butila terciária, ál-
 cool isopropílico, e semelhantes. Outros radicais possíveis incluem alquilas e
 25 arilas substituídas tais como, por exemplo, fluorometila, fluoroetila, difluoroetila,
 iodopropila, bromohexila, clorobenzil e radicais organometalóides substituí-
 dos por hidrocarbila incluindo trimetilsilila, trifluorometil trimetilgermila, metil-
 dietilsilila e similares; e radicais organometalóides substituídos por halocarbi-
 la incluindo tris (trifluorometil)silila, metilbis(difluorometil)silila, bromometildi-
 30 metilgermila, e semelhantes; e radicais de boro dissubstituídos incluindo di-
 metilboro, por exemplo; e Radicais do grupo 15 dissubstituídos incluindo di-
 metilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicais do Grupo

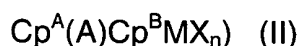
16 incluindo metóxi, etóxi, propóxi, fenóxi, metilsulfeto e etilsulfeto. Outros substituintes R incluem olefinas, tais como, mas não limitadas a, substituintes insaturados olefinicamente incluindo ligandos terminados em vinila, por exemplo, 3-butenila, 2-propenila, 5-hexenila e similares. Em uma modalidade, pelo menos dois grupos R, dois grupos R adjacentes em uma modalidade, são reunidos para formar uma estrutura em anel tendo 3 a 30 átomos selecionados a partir do grupo consistindo em carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo, silício, germânio, alumínio, boro e suas combinações. Também, um grupo R do grupo substituinte tal como 1-butanila pode formar uma associação de ligação ao elemento M.

Cada um X na fórmula (I) é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em: qualquer grupo de saída em uma modalidade; íons de halogênio, hidretos, hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores, hidrocarbilas substituídas, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquilas tios inferiores, ariltios, tióxis, arilas, arilas substituídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, haletos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomos, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminoácidos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroílas, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, arilóxicarbonilas, carbomoílas, alquila e dialquilacarbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e suas combinações. Em outra modalidade, X é C₁ a C₁₂ alquilas, C₂ a C₁₂ alquenilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₇ a C₂₀ alquilarilas, C₁ a C₁₂ alcóxis, C₆ a C₁₆ arilóxis, C₇ a C₁₈ alquilarilóxis, C₁ a C₁₂ fluoroalquilas, C₆ a C₁₂ fluoroarilas e C₁ a C₁₂ hidrocarbonetos contendo heteroátomos e seus derivados substituídos em uma modalidade mais particular; hidreto, íons de halogênio, C₁ a C₆ alquilas, C₂ a C₆ alquenilas, C₇ a C₁₈ alquilarilas, C₁ a C₆ alcóxis, C₆ a C₁₄ arilóxis, C₇ a C₁₆ alquilarilóxis, C₁ a C₆ alquilcarboxilatos, C₁ a C₆ alquilcarboxilatos fluorados, C₆ a C₁₂ arilcarboxilatos, C₇ a C₁₈ alquilarilcarboxilatos, C₁ a C₆ fluoroalquilas, C₂ a C₆ fluoro-

alquenilas e C₇ a C₁₈ fluoroalquilarilas em em uma modalidade mais particular; hidreto, cloreto, flúor, metila, fenila, fenóxi, benzóxi, tosila, fluorometilas e fluorofenilas em ainda uma modalidade mais particular; C₁ a C₁₂ alquilas, C₂ a C₁₂ alquenilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₇ a C₂₀ alquilarilas, C₁ a C₁₂ alquilas substituídas, C₆ a C₁₂ arilas substituídas, C₇ a C₂₀ alquilarilas substituídas e C₁ a C₁₂ alquilas contendo heteroátomos, C₁ a C₁₂ arilas contendo heteroátomo e C₁ a C₁₂ alquilarilas contendo heteroátomo em ainda uma modalidade mais particular; cloreto, fluoreto, C₁ a C₆ alquilas, C₂ a C₆ alquenilas, C₇ a C₁₈ alquilarilas, C₁ a C₆ alquilas halogenadas, C₂ a C₆ alquenilas halogenadas e C₇ a C₁₈ alquilarilas halogenadas em uma modalidade ainda mais particular; flúor, metila, etila, propila, fenila, metilfenila, dimetilfenila, trimetilfenila, fluorometilas (mono-, di- e trifluorometilas) e fluorofenilas (mono-, di-, tri-, tetra- e pentafluorofenilas) em uma modalidade ainda mais particular.

Outros exemplos não limitantes de grupos X na fórmula (I) incluem aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicais de hidrocarbonetos tendo 1 a 20 átomos de carbono, radicais de hidrocarbonetos fluorados (por exemplo, -C₆F₅ (pentafluorofenil)) alquilcarboxilatos fluorados (por exemplo, CF₃C(O)O⁻), hidretos e íons de halogênio e suas combinações. Outros exemplos de ligantes X incluem grupos alquila tais como ciclobutila, ciclohexila, metila, heptila, tolila, trifluorometila, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metióxi, etióxi, propóxi, fenóxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, radicais dimetilfosfeto e similares. Em uma modalidade, duas ou mais forma de X formam uma parte de um anel fundido ou sistema de anel.

Em um outro aspecto, o componente de metal de catalizador organoceno inclui aqueles de fórmula (I) onde Cp^A e Cp^B são ligados em ponte entre si por pelo menos um grupo de ponte, (A), tal que a estrutura é representada pela fórmula (II):



Estes compostos em ponte representados pela fórmula (II) são conhecidas como "metallocenos em ponte". Cp^A, Cp^B, M, X e n são como definidos acima para a fórmula (I), e em que cada ligante Cp é quimicamente ligado a M, e (A) é ligado quimicamente a cada Cp. Exemplos não limitantes

de grupo de ligação em ponte (a) incluem alquilas divalentes, alquilas inferiores divalentes, alquilas substituídas divalentes, heteroalquilas divalentes, alquenilas divalentes, alquenilas inferiores divalentes, alquenilas substituídas divalentes, heteroalquenilas divalentes, alquinilas divalentes, alquinilas inferiores divalentes, alquinilas substituídas divalentes, heteroalquinilas divalentes, alcóxis divalentes, alcóxis inferiores divalentes, arilóxis divalentes, alquiltios divalentes, alquilas tios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilas divalentes, arilas substituídas divalentes, heteroarilas divalentes, aralquilas divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilas divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilas divalentes, divalentes haloalquenilas, haloalquinilas divalentes, heteroalquilas divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilas divalentes, grupos contendo heteroátomo divalente, hidrocarbilas divalentes, hidrocarbilas inferiores divalentes, hidrocarbilas substituídas divalentes, heterohidrocarbilas divalentes, sililas divalentes, borilas divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminoácidos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Exemplos não limitantes adicionais de grupo de ligação em ponte A incluem grupos de hidrocarboneto divalente contendo pelo menos um átomo do grupo 13 a 16, tal como mas não limitado a pelo menos um dentre um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio e estanho e suas combinações; em que o heteroátomo também pode ser C₁ a C₁₂ alquila ou arila substituída para satisfazer a valência neutra. O grupo de ligação em ponte (A) também pode conter grupos R de substituintes R como definido acima para a fórmula (I) incluindo radicais de halogênio e íon. Exemplos não limitantes mais particulares de grupo de ligação em ponte (A) são representados por C₁ a C₆ alquilenos, C₁ a C₆ alquilenos substituídos, oxigênio, enxofre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R')₂Si(R')₂-, R'₂Ge=, R'P= (em que "=" representa duas ligações químicas), onde R' é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila, halocarbila substituída, organometalóide substituído por hidrocarbila, organometalóide substituído por halocarbila, boro dissustituído, átomos do grupo 15 dissustituídos, átomos do grupo 16 dissustituídos, e radical de halogênio; e em que dois ou mais

R' podem ser juntos para formar um anel ou sistema de anel. Em uma modalidade, o componente de metal de catalizadoroceno em ponte da fórmula (I) tem dois ou mais grupos em ponte (A).

Outros exemplos não limitantes de grupo de ligação em ponte (A) incluem metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletilene, dimetilsilila, dietilsilila, metil-etilsilila, trifluorometilbutilsilila, bis-trifluormetil(silil), di(n-butil)silila, di(n-propil) silila, di(i-propil)silila, di(n-hexil)silila, dicitclohexilsilila, difenilsilila, ciclohexilfenilsilila, butilciclohexilsilil-t, di(t-butilfenil)silila, di(p-tolil)silila e as porções correspondentes em que o átomo de Si é substituído por um á[®]o de GE ou de C; dimetilsilila, dietilsilila, dimetilgermila e dietilgermilal.

Em uma outra modalidade, grupo de ligação em ponte (A) também pode ser cíclico, compreendendo, por exemplo, 4 a 10, 5 a 7 membros do anel em uma modalidade mais particular. Os membros do anel podem ser selecionados a partir dos elementos acima mencionados, a partir de um ou mais de B, C, Si, Ge, N e O, em uma modalidade particular. Exemplos não limitantes de estruturas de anel que podem estar presentes como ou parte da porção em ponte são ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno, e os aneis correspondentes onde um ou dois átomos de carbono são substituídos por pelo menos um de Si, Ge, N e O, em particular, Si e Ge. A disposição de ligação entre o anel e os grupos Cp pode ser cis-, trans, ou uma combinação.

Os grupos em ponte cíclicos (A) podem ser saturados ou insaturados e/ou portar um ou mais substituintes e/ou serem fundidos em uma ou mais estruturas de anel. Se estiver presente, um ou mais substituintes selecionados a partir do grupo consistindo em hidrocarbila (por exemplo, alquila tal como metila) e halogênio (por exemplo, F, Cl) em uma modalidade. O um ou mais grupos Cp aos quais as porções em ponte cíclicas acima podem ser opcionalmente fundidas pode ser saturado ou insaturado e é selecionado a partir do grupo consistindo naqueles tendo 4 a 10, mais particularmente, 5, 6 ou 7 membros de anel (selecionado a partir do grupo consistindo em C, N, O

e S, em uma modalidade particular), tal como, por exemplo, ciclopentila, ciclohexila e fenila. Além disso, estas estruturas de anel podem ser fundidas, tais como, por exemplo, no caso de um grupo naftila. Além disso, estas (opcionalmente fundidas) estruturas de anel podem portar um ou mais substituintes. Exemplos não limitantes ilustrativos destes substituintes são grupos hidrocarbila (particularmente alquila) e átomos de halogênio.

Os ligantes Cp^A e Cp^B da fórmula (I) e (II) são diferentes uns dos outros em uma modalidade, e os mesmos em outra modalidade.

Em ainda outro aspecto, os componentes de metal de catalizadoroceno incluem compostos de metalloceno monoligantes (por exemplo, componentes catalisadores de mono ciclopentadienila), tal como descrito em WO 93/08221, por exemplo. Nesta modalidade, o pelo menos um componente de metal de catalizadoroceno é um metalloceno "meio intercalado" em ponte representado pela fórmula (III):



onde Cp^A é definido acima e é ligado a M; (A) é definido acima e é um grupo ligado em ponte a Q e a Cp^A , e no qual um átomo do grupo Q é ligado a M, e n é 0 ou um inteiro de 1 para 3, 1 ou 2 numa modalidade particular. Na fórmula (III), Cp^A , (A) e Q podem formar um sistema de anel fundido. Os grupos X e n da fórmula (III) são como definidos acima na fórmula (I) e (II). Em uma modalidade, Cp^A é selecionado a partir do grupo consistindo em ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetrahidroindenila, versões substituídas das mesmas, e suas combinações.

Na fórmula (III), Q é um ligante contendo heteroátomo em que o átomo de ligação (o átomo que é ligado ao metal M) é selecionado a partir do grupo consistindo em átomos do Grupo 15 e átomos do Grupo 16 em uma modalidade, e selecionado a partir do grupo consistindo em átomo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre em uma modalidade mais particular, e nitrogênio e oxigênio em uma modalidade ainda mais particular. Exemplos não limitantes de grupos Q incluem éteres, aminas, fosfinas, tioéteres, alquilaminas, arilaminas, compostos mercapto, compostos etóxi, carboxilatos (por exemplo, pivalato), carbamatos azenila, azuleno, pentaleno, fosfoila, fosfini-

mina, pirrolila, pirozolila, carbazolila, borabenzeno, outros compostos compreendendo átomos do Grupo 15 e Grupo 16 capazes de se ligar a M.

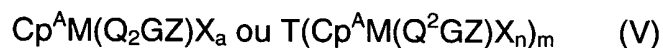
Em ainda outro aspecto, o pelo menos um componente de metal de catalizadoroceno é metalloceno meio intercalado sem ligação em ponte representado pela fórmula (iV):



onde Cp^{A} é definido como para os grupos Cp em (I) e é um ligante que é ligado a M; cada Q é independente ligado a M; Q também é ligado a Cp^{A} em uma modalidade; X é um grupo de saída como descrito acima em (I); n variações de 0 a 3, e é 1 ou 2 em uma modalidade; q varia de 0 a 3, e é 1 ou 2 em uma modalidade. Em uma modalidade, Cp^{A} é selecionado a partir do grupo consistindo em ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetrahydroindenila, versão substituída da mesma, e suas combinações.

Na fórmula (iV), Q é selecionado a partir do grupo consistindo em ROO^- , RO^- , R(O) , $-\text{NR}-$, $-\text{CR}^2-$, $-\text{S}-$, NR^2- , $-\text{CR}^3-$, $-\text{SR}$, SiR^3- , $-\text{PR}^2-$, $-\text{H}$, e grupos arila substituído e não substituído, onde R é selecionado a partir do grupo consistindo em hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores, hidrocarbilas substituídas, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituído, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquilas tios inferiores, ariltios, tióxis, arilas, arilas substtuídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, haletos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomos, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminoácidos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroílas, alquiltiois, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilas, ariloxicarbonilas, carbomoílas, alquil- e dialquila-carbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e suas combinações. Em outra modalidade, R é selecionado a partir de C_1 a C_6 alquilas, C_6 a C_{12} arilas, C_1 a C_6 alquilaminas, C_6 a C_{12} alquilarilaminas, C_1 a C_6 alcóxis, C_6 a C_{12} arilóxis, e semelhantes. Exemplos não limitantes de Q incluem C_1 a C_{12} carbamatos, C_1 a C_{12} carboxilatos (por exemplo, pivalato), C_2 a C_{20} alilas, e porções C_2 a C_{20} heteroalila.

Descritos de outra maneira, os metallocenos "meio intercalados" acima podem ser descritos como na fórmula (II), tal como descrito em, por exemplo, US 6,069,213:



- 5 onde M, Cp^A, X e n são como definidos acima;
 Q₂GZ forma uma unidade de ligante polidentados (por exemplo, pivalato), em que pelo menos um dos grupos Q forma uma ligação com M, e é definido de tal forma que cada Q é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em -O-, -NR-, -CR² e -S-; G é carbono ou silício; e Z é selecionado a partir do grupo consistindo em R, -OR, -NR², -CR³, -SR, -SiR³, -PR², e hidreto, provendo que quando Q é -NR-, então Z é selecionado a partir do grupo consistindo em, -OR, NR², SR, -SiR³, PR², e desde que esta valência neutra para Q seja satisfeita por Z, e em que cada R é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores, hidrocarbilas substituído, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquilas tios inferiores, ariltios, tióxis, arilas, arilas substtuídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, haletos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomos, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminoácidos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroílas, alquiltiois, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, arilóxicarbonilas, carbomoílas, alquila e dialquila-carbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e suas combinações. Em
 10
 15
 20
 25
 30 outra modalidade, R é selecionado a partir do grupo consistindo em C₁ a C₁₀ grupos contendo heteroátomos C₁ a C₁₀ alquilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₆ a C₁₂ alquilarilas, C₁ a C₁₀ alcóxis e C₆ a C₁₂ arilóxis;
 n é 1 ou 2 em uma modalidade particular, e
 T é um grupo de ligação em ponte selecionado a partir do grupo consistindo em C₁ a C₁₀ alquilenos, C₆ a C₁₂ arilenos e C₁ a C₁₀ grupos contendo heteroátomo, e C₆ a C₁₂ grupos heterocíclicos, em que cada grupo T se liga em

pontes a " $Cp^A M(Q_2GZ)X_n$ " adjacente, e é quimicamente ligado aos grupos Cp^A .

m é um inteiro de 1 a 7; n é um inteiro de 2 a 6, em uma modalidade mais particular.

5 Por "derivados dos mesmos", significa qualquer substituição ou formação de anel como descrito acima e, em particular, substituição do metal "M" (Cr, Zr, Hf ou Ti) com um átomo selecionado a partir do grupo consistindo em Cr, Zr, Hf e Ti; e substituição do grupo "X" por qualquer uma das C_1 a C_5 alquilas, C_6 arilas, C_6 a C_{10} alquilarilas, flúor ou cloro; n é 1, 2 ou 3.

10 É contemplado que os componentes catalisadores de metaloceno descritos acima incluem os seus isômeros estruturais ou ópticos ou enantioméricos (mistura racêmica), e podem ser um enantiômero puro em uma modalidade.

Como usado aqui, um único componente de metal de catalizadoroceno assimetricamente substituído ligado em ponte tendo um isômero me-
15 so e/ou racêmico não, em si, constitui pelo menos dois diferentes componentes de metal de catalizadoroceno ligados em ponte.

O "componente de metal de catalizadoroceno" pode compreender qualquer combinação de qualquer "modalidade" aqui descrita.

20 Compostos e catalisadores de metaloceno são conhecidos na técnica e qualquer um ou mais podem ser utilizados aqui. Metalocenos adequados incluem, mas não estão limitados a todos os metalocenos divulgados e referenciados nas Patentes U.S. citadas acima, bem como aquelas divulgadas e referenciadas na Patente U.S. nº 7,179,876, 7,169,864,
25 7,157,531, 7,129,302, 6,995,109, 6,958,306, 6,884,748, 6,689,847, número de publicação de pedido de patente U.S. 2007/0055028, e nos. de pedidos PCT publicados WO 97/22635, WO 00/699/22, WO 01/30860, WO 01/30861, WO 02/46246, WO 02/50088, WO 04/026921 e WO 06/019494, totalmente incorporados por referência. Catalisadores adicionais adequados para uso aqui
30 incluem aqueles referenciados na Patente U.S. nº 6,309,997, 6,265,338, número de publicação de pedido de patente U.S. 2006/019925, e os seguintes artigos: Chem Rev 2000, 100, 1253, Resconi; Chem Rev 2003, 103, 283;

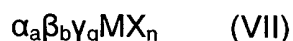
Eur Chem. J. 2006, 12, 7546 Mitsui; J Mol Catal A 2004, 213, 141; Phys Chem Macromol, 2005, 206, 1847 e J Am Chem Soc 2001, 123, 6847.

Átomo do Grupo 15 e Catalisador Contendo Metal

"Átomo do Grupo 15 e Catalisador contendo metal" ou "componentes catalisadores contendo Grupo 15", como usados de forma intercambiável e aqui referidos, incluem o complexos de metal do Grupo 3 ao Grupo 12, em que o metal é 2 a 4 coordenado, a porção ou porções de coordenação, incluindo pelo menos dois átomos do Grupo 15, e até quatro átomos do Grupo 15. Em uma modalidade, o componente catalisador contendo o Grupo 15 é um complexo de metal do Grupo 4 e de um a quatro ligantes de tal forma que o metal do Grupo 4 é de pelo menos duas coordenadas, a porção ou porções de coordenação incluindo pelo menos dois nitrogênios. Compostos contendo o Grupo 15 representativo são divulgados em, por exemplo, WO 98/46651, WO 99/01460, EP A1 0 893454; PE A1 0 894 005; U.S. 5.318.935; U.S 5.889.128, U.S. 6.333.389 B2 e 6.271.325 B1.

Em uma modalidade, os componentes catalisadores contendo o grupo 15 podem incluir complexos imino-fenol do Grupo 4, complexos bis (amida) do Grupo 4, e complexos piridil amida do Grupo 4 que estão ativos para polimerização de olefinas em qualquer medida.

O componente catalisador contendo o Grupo 15 pode ser mais particularmente descrito pela seguinte fórmula (VII):



em que β e γ são grupos que cada um compreende pelo menos um átomo do grupo 14 a 16 átomos; e β (quando houver) e γ são os grupos ligados a M por átomos entre o grupo 2 e 6 ao Grupo 14 e 16 átomos, pelo menos dois átomos sendo átomos contendo Grupo 15.

Mais particularmente, β e γ são grupos selecionados de: alquilas, arilas, alquilarilas e hidrocarbonetos heterocíclicos contendo o Grupo 14 e Grupo 15, e combinações quimicamente ligadas dos mesmos em uma modalidade; e selecionado a partir do grupo de: C₁ a C₁₀ alquilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₆ a C₁₈ alquilarilas e C₄ a C₁₂ hidrocarbonetos heterocíclicos contendo Grupo 14 e Grupo 15, e combinações quimicamente ligadas em uma mo-

dalidade mais específica, e selecionados a partir de C₁ a C₁₀ alquilaminas, C₁ a C₁₀ alcóxis, C₆ a C₂₀ alquilarilaminas, C₆ a C₁₈ alquilarilóxis e hidrocarbonetos heterocíclicos contendo C₄ a C₁₂ nitrogênio, de hidrocarbonetos heterocíclicos contendo nitrogênio substituídos por C₄ a C₁₂ alquila e combina-
 5 ções quimicamente ligadas dos mesmos em ainda uma modalidade mais particular; e selecionado a partir anilínilas, piridilas, quinolílas, pirrolílas, pirimidilas, purinílas, imidazilas, indolílas; Grupos substituídos por C₁ a C₆ alquila selecionados a partir de anilínilas, piridilas, quinolílas, pirrolílas, pirimidilas, purinílas, imidazilas, indolílas; grupos substituídos por C₁ a C₆ alquilamina
 10 selecionados a partir anilínilas, piridilas, quinolílas, pirrolílas, pirimidilas, purinílas, imidazilas, indolílas, anilinas substituídas por amino, piridilas, quinolílas, pirrolílas, pirimidilas, purinílas, imidazilas e indolílas; grupos substituídos por hidróxi selecionados a partir de anilínilas, piridilas, quinolílas, pirrolílas, pirimidilas, purinílas, imidazilas e indolílas; fenilaminas substituídas por metila
 15 e combinações ligadas quimicamente das mesmas em em uma modalidade mais particular;

α é uma porção de ligação (ou "ligação em ponte") que, quando presente, forma uma ligação química a cada um dos β e γ , ou dois γ , formando assim um ligante " $\gamma\alpha\gamma$ " ou " $\gamma\alpha\beta$ " ligado a M; α também pode compreender um átomo do grupo 14 ao grupo 16 que pode ser ligado a M por meio de átomos do Grupo 14 ao Grupo 16 em uma modalidade; e mais particularmente, α é um grupo de ligação em ponte divalente selecionado a partir de alquilas divalentes, alquilas inferiores divalentes, divalentes alquilas substituídas, heteroalquilas divalentes, alquenilas divalentes, alquenilas inferiores divalentes, alquenilas substituídas divalentes, heteroalquenilas divalentes, alquinilas divalentes, alquinilas inferiores divalentes, alquinilas substituídas divalentes, heteroalquinilas divalentes, alcóxis divalentes, alcóxis inferiores divalentes, arilóxis divalentes, alquítios divalentes, alquil tios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilas divalentes, arilas substituídas divalentes, heteroarilas divalentes, aralquilas divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilas divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilas divalentes, haloalquenilas divalentes, haloalquinilas divalentes, heteroalquilas divalentes, heterociclos divalentes,

heteroarilas divalentes, grupos contendo heteroátomo divalente, hidrocarbilas divalentes, hidrocarbilas inferiores divalentes, hidrocarbilas substituídas divalentes, heterohidrocarbilas divalentes, sililas divalentes, borilas divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminoácidos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes, alquilenos, arilenos, alquênilenos, arilenos heterocíclicos, alquilarilenos, alquilenos contendo heteroátomo, alquênilenos contendo heteroátomo e hidrocarbonilenos heterocíclicos em uma modalidade; e selecionados a partir de C₁ a C₁₀ alquilenos, C₂ a C₁₀ alquênilenos, C₆ a C₁₂ arilenos, C₁ a C₁₀ Éteres divalentes, C₆ a C₁₂ arilenos contendo O- ou N-, C₂ a C₁₀ alquilenaminas, C₆ a C₁₂ arilenoaminas, e derivados substituídos dos mesmos em ainda uma modalidade mais particular;

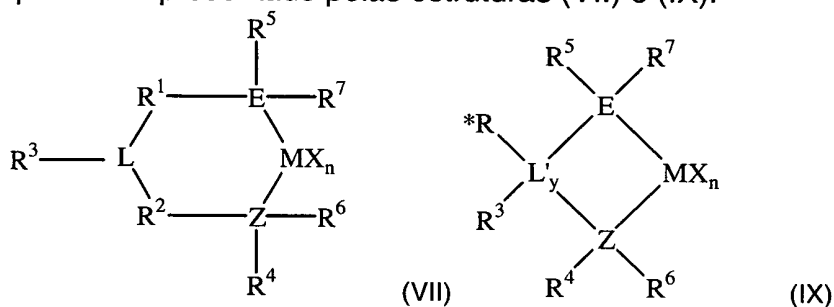
a é um número inteiro 0 a 2, a é 0 ou 1 em uma modalidade mais particular, e a é 1 em ainda uma modalidade mais particular, b é um inteiro de 0 a 2, g é um número inteiro ir de 1 a 2, em que em uma modalidade, a é 1, b é 0 e g é 2; M é selecionado a partir de átomos do Grupo 3 ao Grupo 12 em uma modalidade; e selecionado a partir de átomos do Grupo 3 ao Grupo 10 em uma modalidade mais particular; e selecionados a partir de átomos do Grupo 3 ao Grupo 6 em uma modalidade ainda mais particular; e selecionado a partir de Ni, Cr, Ti, Zr e Hf em uma modalidade ainda mais particular; e selecionado a partir de Zr e Hf em uma modalidade ainda mais particular; cada X é como definido acima; e n é um inteiro 0 a 4 em uma modalidade; e um inteiro de 1 a 3 em uma modalidade mais particular; e um inteiro de 2 a 3, em uma modalidade ainda mais particular.

Como usado aqui, "combinações quimicamente ligadas dos mesmos" significa que grupos adjacentes (grupos β e γ) podem formar uma ligação química entre eles, em uma modalidade, os grupos β e γ são quimicamente ligados através de um ou mais grupos α existentes entre eles.

Como usado aqui, os termos "alquilenaminas", "arilenoaminas", descrevem alquilaminas e arilaminas (respectivamente), que são deficientes em dois hidrogênios, formando ligações químicas com dois grupos γ adjacentes, ou grupos β e γ adjacentes. Assim, um exemplo de uma alquilenoa-

mina é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, e um exemplo de um hidrocarbilenos heterocíclico ou arilenoamina é $-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-$ (piridina divalente). Um "alquilenos arilamina" é um grupo, tal como, por exemplo, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2$.

- 5 Descrito de uma outra maneira, o componente catalisador contendo Grupo 15 é representado pelas estruturas (VII) e (IX):



onde E e Z são elementos do grupo 15 independentemente selecionados a partir de nitrogênio e fósforo em uma modalidade; e nitrogênio em uma modalidade mais particular;

- L é selecionado a partir de átomos do grupo 15, átomos do grupo 16, hidrocarbilenos contendo grupo 15 e hidrocarbilenos contendo o grupo de 16 em uma modalidade; em que R³ é ausente quando L é um átomo do Grupo 16; em uma modalidade ainda mais particular, quando R³ é ausente, L é selecionado a partir de hidrocarbilenos heterocíclicos; e ainda em uma modalidade mais particular, L é selecionado a partir de nitrogênio, fósforo, anilínilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, indolilas;
- 15 Grupos substituídos por C₁ a C₆ alquila selecionados a partir de anilínilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas e indolilas; grupos substituídos por C₁ a C₆ alquilamina selecionados a partir anilínilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, indolilas;
- 20 substituído anilínilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas e indolilas; grupos substituídos por hidróxi selecionados a partir de anilínilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas e indolilas; fenilaminas substituídas por metila, derivados substituídos dos mesmos, e combinações ligadas quimicamente dos mesmos;
- 25 L' é selecionado a partir de átomos do grupo 15, átomos do grupo 16 e átomos do grupo 14 em uma modalidade; e selecionado a partir de átomos do grupo 15 e Grupo 16 em uma modalidade mais particular; e é selecionado a

partir de grupos tal como definido por L acima em ainda uma modalidade mais particular, em que "EZL" e "EZL'" pode ser referido como um "ligante", ligantes EZL e EZL' compreendendo os grupos R* e R¹-R⁷;

Em que L e L' podem ou não formar uma ligação com a M;

5 y é um número inteiro que varia de 0 a 2 (quando y for 0, grupo L, R* e R³ estão ausentes);

M é selecionado a partir de átomos do Grupo 3 ao Grupo 5, Átomos do grupo 4 em uma modalidade mais particular, e selecionados a partir de Zr e Hf em uma modalidade ainda mais particular;

10 n é um número inteiro variando de 1 a 4, em uma modalidade, n é um número inteiro variando de 2 a 3 em uma modalidade mais particular;

cada X é como definido acima;

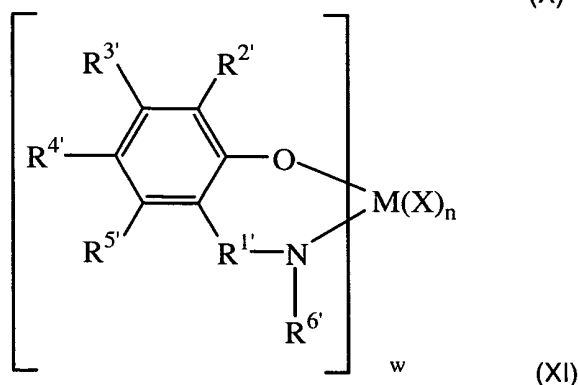
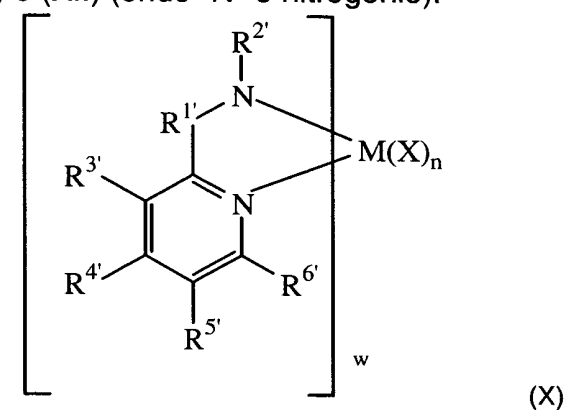
R¹ e R² são independentemente: grupos de ligação em ponte divalentes selecionados a partir alquilenos, arilenos, alquilenos contendo heteroátomos, 15 arilenos contendo heteroátomos, alquilenos substituídos, arilenos substituídos e alquilenos contendo heteroátomo substituído, em que o heteroátomo é selecionado a partir de silício, oxigênio, nitrogênio, germânio, boro, fósforo e enxofre em uma modalidade; selecionado a partir de C₁ a C₂₀ alquilenos, C₆ a C₁₂ arilenos, C₁ a C₂₀ alquilenos contendo heteroátomo e C₆ a C₁₂ arilenos 20 contendo heteroátomo em uma modalidade mais particular; e em ainda uma modalidade mais particular selecionada a partir de -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(C₆H₅)₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -Si(CH₃)₂-, -Si(C₆H₅)₂-, -C₆H₁₀, -C₆H₄- e derivados substituídos dos mesmos, as substituições incluindo C₁ a C₄ alquilas, fenila, e radicais de halogênio;

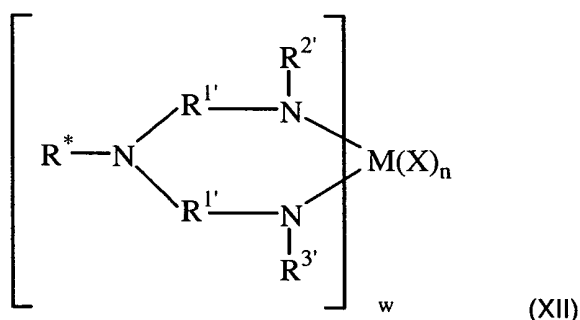
25 R³ é ausente em uma modalidade; um grupo selecionado a partir de grupos hidrocarbila, radicais de hidrogênio, radicais de halogênio, e grupos contendo heteroátomos em uma modalidade mais particular; e selecionado a partir de alquilas lineares, alquilas cíclicas e alquilas ramificadas tendo 1 a 20 átomos de carbono em uma modalidade ainda mais particular;

30 *R é ausente em uma modalidade; um grupo selecionado a partir de radical de hidrogênio, Grupos contendo átomos do grupo 14, radicais de halogênio, e grupos contendo heteroátomo em uma modalidade ainda mais particular;

- R^4 e R^5 são independentemente: Os grupos selecionados a partir alquilas, arilas, arilas substituídas, alquilas cíclicas, alquilas substituídas cíclicas, arilalquilas cíclicas, arilalquilas cíclicas substituídas e múltiplos sistemas de aneis em uma modalidade, cada grupo tendo até 20 átomos de carbono, e
- 5 entre 3 e 10 átomos de carbono em uma modalidade mais particular; selecionado a partir de C_1 a C_{20} alquilas, C_1 a C_{20} arilas, C_1 a C_{20} arilalquilas e grupos contendo heteroátomos (por exemplo PR_3 , onde R é um grupo alquila), em ainda uma modalidade mais particular; e
- R^6 e R^7 são independentemente; ausente em uma modalidade; grupos selecionados a partir de radicais de hidrogênio, radicais de halogênio, grupos
- 10 contendo heteroátomos e hidrocarbilas em uma modalidade mais particular; selecionados a partir de alquilas lineares, cíclicas e ramificadas tendo de 1 a 20 átomos de carbono em ainda uma modalidade mais particular; em que R^1 e R^2 podem ser associados um com o outro, e/ou R^4 e R^5 podem ser associados
- 15 ados um com o outro como através de uma ligação química.

Descrito ainda mais particularmente, o componente catalisador contendo o Grupo 15 pode ser descrito como as modalidades mostradas nas estruturas (X), (XI) e (XII) (onde "N" é nitrogênio):





em que a estrutura (X) representa estruturas piridil-amida, a estrutura (XI) representa estruturas de imino-fenol, e a estrutura (XII) representa estruturas de bis(amida), em que w é um inteiro de 1 a 3, e 1 ou 2 em uma modalidade mais particular, e 1 em uma modalidade ainda mais particular; M é um elemento do Grupo 3 ao Grupo 13, um elemento do Grupo 3 ao Grupo 6 em uma modalidade mais particular, e um elemento do grupo 4 em uma modalidade ainda mais particular; cada X é independentemente selecionado a partir de radicais de hidrogênio, íons de halogênio (desejavelmente, ânions de flúor, cloro e bromo), C_1 a C_6 alquilas, C_1 a C_6 fluoroalquilas, C_6 a C_{12} arilas; C_6 a C_{12} fluoroalquilas, C_1 a C_6 alcóxis, C_6 a C_{12} arilóxis, C_7 e C_{18} alquilarilóxis; n é um inteiro que varia de 0 a 4, e 1 a 3 em uma modalidade mais particular, e 2 a 3 em uma modalidade ainda mais particular, e 2 ainda uma modalidade mais particular;

e, adicionalmente, em que em estruturas (X), (XI), e (XII), R^1 é selecionado a partir de hidrocarbilenos e hidrocarbilenos contendo heteroátomo em uma modalidade, e selecionado a partir de $-\text{SiR}_2$, alquilenos, arilenos, alquenilenos e alquilenos substituídos, alquenilenos substituídos e arilenos substituídos em outra modalidade, e selecionado a partir de $-\text{SiR}_2$, C_1 a C_6 alquilenos, C_6 a C_{12} arilenos, C_1 a C_6 alquilenos substituídos e C_6 a C_{12} arilenos substituídos em outra modalidade, em que R é selecionado a partir de C_1 a C_6 alquilas e C_6 a C_{12} arilas e

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 e *R são independentemente selecionados a partir de hidreto, C_1 a C_{10} alquilas, C_6 a C_{12} arilas, C_6 a C_{18} alquilarilas, C_4 a C_{12} hidrocarbilas heterocíclicas, C_1 a C_{10} alquilas substituídas, C_6 a C_{12} arilas substituídas, C_6 a C_{18} alquilarilas substituídas, e C_4 a C_{12} hidrocarbilas heterocíclicas substituídas ligadas quimicamente e suas combinações em uma modali-

dade; em que R* é ausente em uma modalidade particular; e em outra modalidade, R*-N representa um grupo contendo nitrogênio ou um anel tal como um grupo piridila ou um grupo piridila substituída que é ligada em ponte pogrupos R R¹. Em ainda uma outra modalidade, R*- N é ausente, e os grupos R¹ formam uma ligação química entre si.

Em uma modalidade de estruturas (X), (XI), e (XII), R¹ é selecionado a partir de metileno, etileno, 1-propileno, 2-propileno, =Si(CH₃)₂, =Si(fenila)₂, -CH=, -C(CH₃)=, -C(fenila)₂ -C(fenila)= (onde "=" representa duas ligações químicas), e semelhantes.

Em uma modalidade particular de estrutura (XI), R² e R⁴ são selecionados a partir de 2-metilfenila, 2-n-propilfenila, 2-iso-propilfenila, 2-iso-butilfenila, 2-terc-butilfenila, 2 -fluorofenila, 2-clorofenila, 2-bromofenila, 2-metil-4-clorofenila, 2-n-propil-4-clorofenila, 2-iso-propil-4-clorofenila, 2-iso-butil-4-clorofenila, 2-terc-butil-4-clorofenila, 2-metil-4-fluorofenila, 2-n-propil-4-fluorofenila, 2-iso-propil-4-fluorofenila, 2-iso-butil-4-fluorofenila, 2-terc-butil-4-fluorofenila, 2-metil-4-bromofenila, 2-n-propil-4-bromofenila, 2-iso-propil-4-bromofenila, 2-iso-butil-4-bromofenila, 2-terc-butil 4-bromofenila, e semelhantes.

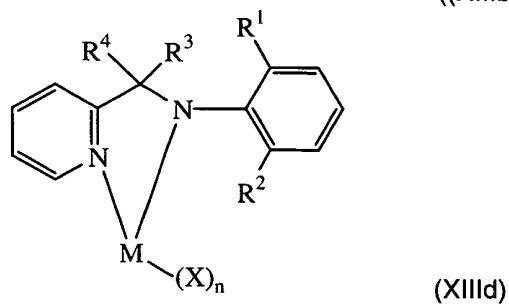
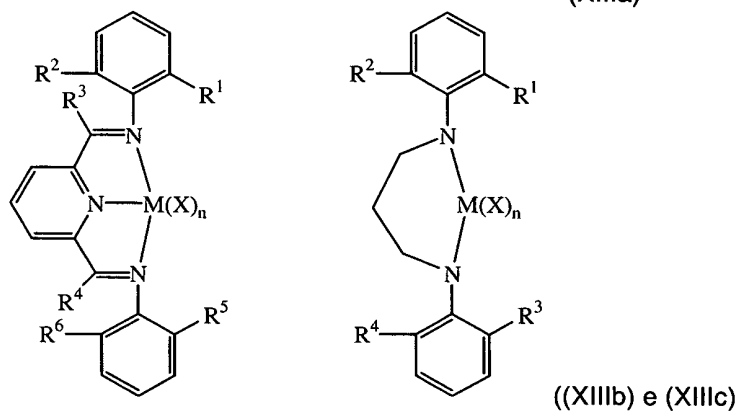
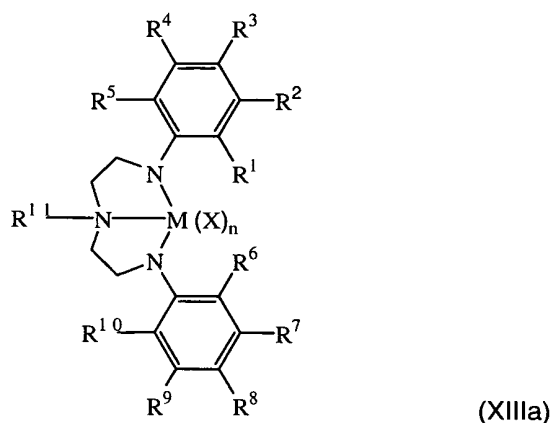
Em ainda outra modalidade de estruturas (X) e R² (XII), e R³ são selecionados a partir de 2-metilfenila, 2-n-propilfenila, 2-iso-propilfenila, 2-iso-butilfenila, 2-terc-butilfenila, 2-fluorofenila, 2-clorofenila, 2-bromofenil, 4-metilfenila, 4-n-propilfenila, 4-iso-propilfenila, 4-iso-butilfenila, 4-terc-butilfenila, 4-fluorofenila, 4-clorofenila, 4-bromofenil, 6-metilfenila, 6-n-propilfenila, 6-iso-propilfenila, 6-iso-butilfenila, 6-terc-butilfenila, 6-fluorofenila, 6-clorofenila, 6-bromofenila, 2,6-dimetilfenila, 2,6-di-n-propilfenila, 2,6-di-iso-propilfenila, 2,6-di-isobutilfenila, 2,6-di-terc-butilfenila, 2,6-difluorofenila, 2,6-diclorofenila, 2,6-dibromofenila, 2,4,6-trimetilfenila, 2,4,6-tri-n-propilfenila, 2,4,6-tri-iso-propilfenila, 2,4,6-iso-tri-butilfenila, 2,4,6-tri-terc-butilfenila, 2,4,6-trifluorofenila, 2,4,6-triclorofenila, 2,4,6-tribromofenila, 2,3,4,5,6-pentafluorofenila, 2,3,4,5,6-pentaclorofenila, 2,3,4,5,6-pentabromofenila, e semelhantes.

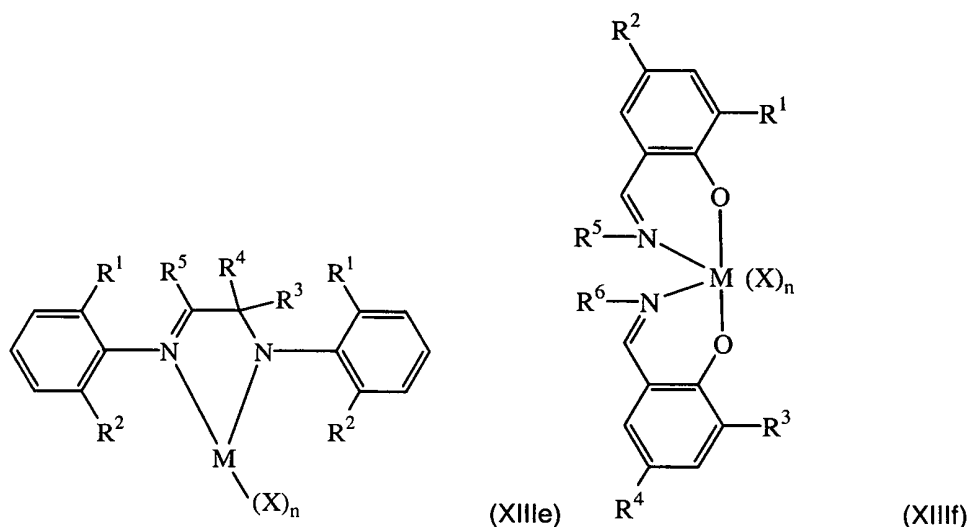
Em uma outra modalidade de estruturas (X), (XI), e (XII), X é selecionado independentemente a partir de fluoreto, cloreto, brometo de me-

tila, etila, fenila, benzila, fenilóxi, benzlóxi, dois-fenil-2 propóxi, 1-fenil-2-propóxi, 1-fenil-2-butóxi, 2-fenil-2-butóxi e similares.

Como usado aqui, "combinações quimicamente ligadas" significa que os grupos adjacentes podem formar uma ligação química entre eles, formando assim um sistema de anel, saturado, parcialmente insaturado ou aromático.

Exemplos não limitantes do componente catalisador contendo o Grupo 15 são representados pelas estruturas (XIIIa) - (XIII f) (onde N- é nitrogênio):





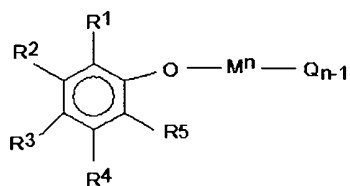
em que em estruturas (XIIIa) a (XIII f) M é selecionado a partir de átomos do grupo 4 em uma modalidade; e M é selecionado de Zr e Hf em uma modalidade mais particular; e em que R¹ a R¹¹ em estruturas (XIIIa) a (XIII f) são selecionados a partir de hidreto, radical de flúor, radical de cloro, radical de bromo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila e fenila, e X é selecionado a partir de íons de flúor, íon de cloro, íon de bromo, metila, fenila, benzila, fenilóxi e benzilóxi, e n é um inteiro que varia 0 de 4, e 2 a 3 em uma modalidade mais particular.

Componentes catalisadores contendo o grupo 15 são preparadas por métodos conhecidos na arte, tais como aqueles divulgados em, por exemplo, EP 0 893 454 A1, U.S. 5,889,128, U.S. 6,333,389 B2 e WO 00/37511.

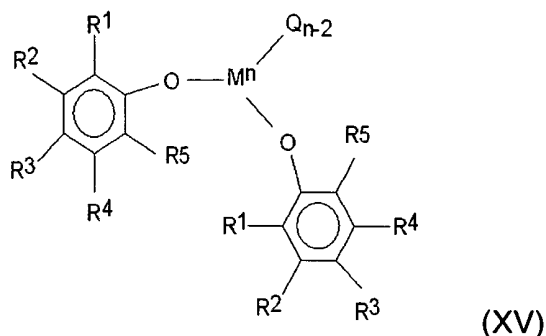
O "componente catalisador do grupo 15" pode compreender qualquer combinação de qualquer "modalidade" aqui descrita.

15 Metal de catalizador de Transição de Fenóxido

Composições de metal de catalizador de transição de fenóxido são fenóxidos substituídos por heteroátomo ligados ao metal de transição do Grupo 3 a 10 ou compostos de metal lantanídeo em que o metal é ligado ao oxigênio do grupo fenóxido. Compostos de metal de catalizador de transição de fenóxido podem ser representados pela Fórmula XIV ou XV:



ou



- em que R¹ é hidrogênio ou um grupo C₄ a C₁₀₀, preferivelmente um grupo alquila terciária, mais preferivelmente um grupo C₄ a C₂₀ alquila, mais preferivelmente um grupo C₄ a C₂₀ alquila terciária, mais preferivelmente um grupo C₄ a C₁₀₀ neutro e pode ou não ser ligado a M;
- 5 pelo menos um dentre R² a R⁵ é um grupo contendo heteroátomo, o resto de R² a R⁵ é independentemente hidrogênio ou um grupo C₁ a C₁₀₀, preferivelmente um grupo C₄ a C₂₀ alquila, exemplos preferidos dos quais incluem butila, isobutila, t-butila, pentila, hexila, heptila, isohexila, octila, isooctila, decila,
- 10 nonilfenola, dodecila, e qualquer um dentre R² a R⁵ também pode ou não ser ligado a M;
- cada grupo R¹ a R⁵ pode ser independentemente substituído ou insubstituído com outros átomos, incluindo grupo contendo heteroátomo ou heteroátomos;
- 15 O é oxigênio;
- M é um metal de transição ou metal lantanídeo do Grupo 3 ao Grupo 10, preferivelmente um metal do Grupo 4, preferivelmente M é Ti, Zr ou Hf;
- n é o estado de valência do metal M, preferivelmente 2, 3, 4 ou 5;
- Q é, e cada Q pode ser independentemente, uma alquila, halogênio, benzila,
- 20 amida, carboxilato, carbamato, tiolato, hidreto ou grupo alcóxido, ou uma ligação a um grupo de R contendo um heteroátomo que pode ser qualquer um de R¹ a R⁵.

Um grupo contendo heteroátomo pode ser qualquer heteroátomo ou heteroátomo ligado a carbono, silício ou outro heteroátomo. Heteroátomos preferidos incluem boro, alumínio, silício, nitrogênio, fósforo, arsênico, estanho, chumbo, antimônio, oxigênio, selênio e telúrio. Heteroátomos particularmente preferidos incluem nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre. Heteroátomos ainda mais particularmente preferidos incluem nitrogênio e oxigênio. O heteroátomo em si pode ser diretamente ligado ao anel de fenóxido ou pode ser ligado a outro átomo ou átomos que estão ligados ao anel de fenóxido. O grupo contendo heteroátomo pode conter um ou mais dos heteroátomos iguais ou diferentes. Grupos preferidos contendo heteroátomos incluem iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, heterociclos oxazolininas, oxazolininas, tioéteres, e semelhantes. Heteroátomos particularmente preferidos contendo grupos incluem iminas. Quaisquer dois grupos R adjacentes podem formar uma estrutura de anel, preferivelmente um anel de 5 ou 6 membros. Da mesma forma os grupos R podem formar estruturas de multi-anel. Em uma modalidade quaisquer dois ou mais grupos R não formam um anel de 5 membros.

Em uma modalidade preferida, o composto de metal de transição de fenóxido substituído por heteroátomo é um composto de metal de transição do grupo 4 iminofenóxido, e mais preferivelmente um composto iminofenoxidozircônio.

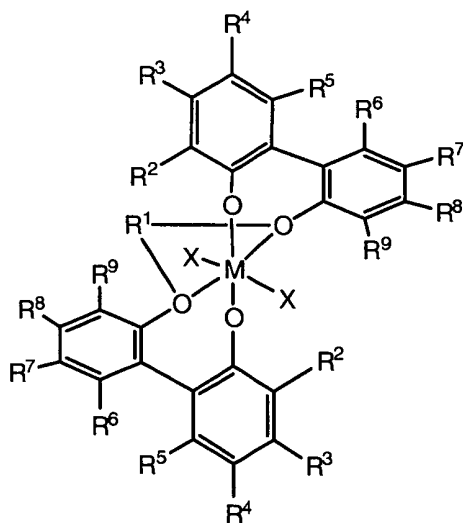
É adicionalmente contemplado pela invenção que outros catalisadores podem ser combinados com os compostos da invenção. Por exemplo, ver Hlatky, G.G. Chem. Rev. (2000), 100, 1347 Alt;, H.; Koppl, A. Chem. Rev. (2000), 100, 1205 Resconi;, L. et al. Chem. Rev. (2000), 100, 1253; Bryntzinger, HH et.al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1995), 34, 1143 Ittel;, S.D. et al. Chem. Rev. (2000), 100, 1169 Gibson;, V.C. et al. Chem. Rev. (2003), 103, 283 Skupinska;, J. Chem. Rev. (1991), 91, 613 Carter;, A. et al. Chem. Commun. 2002, 858; McGuinness, DS, et al., J. Am. Chem. Soc. (2003), 125, 5.272 McGuinness;, D.S., Chem. Commun. (2003), 334; Patente U.S. nº 4,937,299, 4,935,474, 5,281,679, 5,359,015, 5,470,811 e 5,719,241, as quais são aqui totalmente incorporadas para referência.

Em outra modalidade da invenção, um ou mais compostos catalisadores ou sistemas catalisadores podem ser utilizados em combinação com um ou mais compostos catalisadores do tipo convencional ou sistemas catalisadores. Exemplos não limitantes de catalisadores mistos e sistemas catalisadores são descritos em Patente U.S. nº 4,159,965, 4,325,837, 4,701,432, 5,124,418, 5,077,255, 5,183,867, 5,391,660, 5,395,810, 5,691,264, 5,723,399 e 5,767,031, e Publicação PCT nº WO 96/23010 publicada em 1 de agosto de 1996, as quais são aqui totalmente incorporadas por referência.

10 Catalisadores de Alto Peso Molecular

Com razão aos sistemas catalisadores da divulgação em que o composto catalisador de alto peso molecular é um composto não-metaloceno geralmente o composto é um composto catalisador de fenol bi-fenil (BPP). Compostos catalisadores BPP são conhecidos na técnica e quaisquer são adequados para uso neste documento como tal, mas não se limitando aquelas Patentes U.S. divulgadas nº 7,091,282, 7,030,256, 7,060,848, 7,126,031, 6,841,502, números de publicação de pedidos de Patente U.S. 2006/0025548, 2006/020588, 2006/00211892, e números de pedido PCT publicados PCT WO 2006/020624, WO 2005/108406 e WO 2003/091262, todos aqui incorporados por referência.

Preferência pode ser dada aos compostos BPP tendo fórmula (XVI) abaixo:



fórmula (XVI)

onde M pode ser Ti, Zr, ou Hf. Em uma modalidade R^1 da Fórmula 1 é hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila inferior, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, alquila, alquila inferior, alquila, heteroalquila, alquenila, alquenila inferior, alquenila substituída, heteroalquenila, alquinila, alquinila inferior, alquinila substituída, heteroalquinila, alcóxi alcóxi, arilóxi inferior, hidroxila, alquiltio, alquil tio inferior, ariltio, tióxi, arila, arila substituída, heteroarila, aralquila, aralquileno, alcarila, alcarileno, halogênio, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, heteroalquila, heterociclo, heteroarila, grupo silila contendo heteroátomo, borila, fosfino, fosfina, amino, aminas.

10 Em algumas modalidades, o grupo de ligação em ponte R^1 é selecionado a partir do grupo consistindo em hidrocarbila divalente opcionalmente substituída e hidrocarbila contendo heteroátomo divalente. Em outras modalidades, R^1 é selecionado a partir do grupo consistindo em alquila divalente opcionalmente substituída, alquila inferior divalente, alquila substituída divalente, heteroalquila divalente, alquenila divalente, alquenila inferior divalente, alquenila substituída divalente, heteroalquenila divalente, alquinila divalente, alquinila inferior divalente, divalentes heteroalquinila substituída, alquinila divalente, alcóxi divalente, alcóxi inferior divalente, arilóxi divalente, alquiltio divalente, tio alquila inferior divalente, ariltio divalente, arila divalente, arila substituída divalente, heteroarila divalente, aralquila divalente, aralquileno divalente, alcarila divalente, alcarileno divalente, halogênio divalente, haloalquila divalente, haloalquenila divalente, haloalquinila divalente, heteroalquila divalente, heterociclo divalente, heteroarila divalente, um grupo contendo heteroátomo divalente, hidrocarbila divalente, hidrocarbila inferior divalente, hidrocarbila substituída divalente, heterohidrocarbila divalente, silila divalente, borila divalente, fosfino divalente, fosfina divalente, amina divalente, amino divalente, éter divalente, tioéter divalente. Em ainda outras modalidades, R^1 pode ser representado pela fórmula geral $-(Q^1R^{40})_z-$ em que cada Q^1 é carbono ou silício e cada R^{40} pode ser o mesmo ou diferente dos outros tal que cada R^{40} é selecionado a partir do grupo consistindo em hidreto e hidrocarbila opcionalmente substituída, e, opcionalmente dois ou mais grupos R^{40} podem ser unidos em uma estrutura de anel tendo 3 a 50 átomos

na estrutura de anel (sem contar os átomos de hidrogênio) e z' é um número inteiro de 1 a 10, mais especificamente a partir de 1 5 e ainda mais especificamente a partir de 2 5 e z'' é 0, 1 ou 2. Por exemplo, quando z'' for 2, não há grupos R^{40} associados a Q'' , que permite nos casos em que um Q'' é multiplicado ligado a um segundo Q'' . Em modalidades mais específicas, R^{40} é selecionado a partir do grupo consistindo em hidreto, haleto e opcionalmente alquila, alquenila, alquinila, heteroalquila, heteroalquenila, heteroalquinila, arila, heteroarila, alcoxila, ariloxila, silila, borila, fosfino, amino, tióxi, alquiltio, ariltio substituídos e suas combinações. Grupos R^1 específicos dentro destas modalidades incluem $--(CH_2)_2--$, $--(CH_2)_3--$, $--(CH_2)_4--$ and $--(CH_2)-(C_6H_4)-(CH_2)--$. Outras porções de ligação em ponte específicas são apresentadas no ligantes exemplares e complexos neste documento.

Em uma modalidade $R^2 - R^9$ da fórmula (XVI) são hidrocarbila opcionalmente, hidrocarbila inferior, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, alquila, alquila inferior, alquila, heteroalquila, alquenila, alquenila inferior, alquenila substituída, heteroalquenila, alquinila, alquinila inferior, alquinila substituída heteroalquinila, alcóxi, alcóxi inferior, arilóxi, hidróxi, alquiltio, alquiltio inferior, ariltio, tióxi, arila, arila substituída, heteroarila, aralquila, aralquilenos, alcarila, alcarileno, halogênio, haloalquila, haloalquenila, haloalquini-la, heteroalquila, heterociclo, heteroarila, grupo contendo heteroátomo, silila, borila, fosfino, fosfina, amino ou aminas.

Cada X na fórmula (XVI) é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em: qualquer grupo de saída em uma modalidade; íons de halogênio, hidretos, C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alcóxis, C_6 a C_{16} arilóxis, C_7 a C_{18} alquilarilóxis, C_1 a C_{12} fluoroalquilas, C_6 a C_{12} fluoroarilas, C_{12} e C_1 hidrocarbonetos contendo heteroátomos e seus derivados substituídos em uma modalidade mais particular; hidreto, íons de halogênio, C_1 a C_6 alquilas, C_2 a C_6 alquenilas, C_7 a C_{18} alquilarilas, C_1 a C_6 alcóxis, C_6 a C_{14} arilóxis, C_7 a C_{16} alquilarilóxis, C_1 a C_6 alquilcarboxilatos, C_1 a C_6 alquilcarboxilatos fluorados, C_6 a C_{12} arilcarboxilatos, C_7 a C_{18} alquilarilcarboxilatos, C_1 a C_6 fluoroalquilas, C_2 a C_6 fluoroalquenilas e C_7 a C_{18} fluoroalquilarilas em uma modalidade

ainda mais particular; hidreto, cloro, flúor, metila, fenila, fenóxi, benzóxi, tosi-
 la, fluorometilas e fluorofenilas em ainda uma modalidade mais particular; C₁
 a C₁₂ alquilas, C₂ a C₁₂ alquenilas, C₆ a arilas C₁₂, C₇ a C₂₀ alquilarilas, C₁ a
 C₁₂ alquilas substituídas, C₆ a C₁₂ arilas substituídas, C₇ a C₂₀ alquilarilas
 5 substituídas e C₁ a C₁₂ alquilas contendo heteroátomos, C₁ a C₁₂, arilas con-
 tendo heteroátomo e C₁ a C₁₂ alquilarilas contendo heteroátomo em uma
 modalidade ainda mais particular; cloro, flúor, C₁ a C₆ alquilas, C₂ a C₆ al-
 quenilas, C₇ a C₁₈ alquilarilas, C₁ a C₆ alquilas halogenadas, C₂ a C₆ alqueni-
 las halogenadas, e C₇ a C₁₈ alquilarilas halogenadas em uma modalidade
 10 ainda mais particular; flúor, metila, etila, propila, fenila, metilfenila, dimetilfe-
 nila, trimetilfenila, fluorometilas (mono-, di- e trifluorometilas) e fluorofenilas
 (mono-, di-, tri-, tetra- e pentafluorofenilas) em uma modalidade ainda mais
 particular.

Outros exemplos não limitantes de grupos X na fórmula (XVI)
 15 incluem aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicais de hidrocar-
 bonetos tendo de 1 a 20 átomos de carbono, radicais de hidrocarbonetos
 fluorados (por exemplo, -C₆F₅ (pentafluorofenila)) alquilcarboxilatos fluorados
 (por exemplo, CF₃C(O)O⁻), hidretos e íons de halogênio e suas combina-
 ções. Outros exemplos de ligantes X incluem grupos alquila como ciclobutila,
 20 ciclohexila, metila, heptila, tolila, trifluorometila, tetrametileno, pentametileno,
 metilideno, metióxi, etióxi, propóxi, fenóxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida,
 radicais de dimetilfosfeto e similares. Em uma modalidade, duas ou mais
 forma de X formam uma parte de um anel fundido ou sistema de anel.

Em uma modalidade do composto representado pela fórmula
 25 (XVI), M pode ser Ti, Zr, ou Hf; R¹, R³, R⁵ a R⁹ são H; cada R² pode ser
 qualquer uma de alquila, arila ou heteroarila; cada R⁴ pode ser qualquer um
 de H, alquila, arila; e cada X pode ser qualquer um de F, Cl, Br, I, Me, Bnz,
 CH₂SiMe₃ ou C₁ a C₅ alquilas.

Em outra modalidade não-limitante do composto representado
 30 pela fórmula (XVI), M pode ser Ti, Zr, ou Hf; R¹ pode ser qualquer um de
 CH₂CH₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, CH₂CHMeCH₂, CH₂CMe₂CH₂, Me₂Si,
 CH₂SiMe₂CH₂; cada R² pode ser qualquer um de um grupo arila, definido

aqui para se ligar a uma posição do anel BPP, com substituintes na posição 2 ou substituintes nas posições 2 e 6, tal como 2,4-Me₂Ph, 2,5-Me₂Ph, 2,6-Me₂Ph, 2,6-Et₂Ph, 2,6-Pr₂-Ph, 2,6-Bu₂Ph, 2-MeNaftila, 2,4,6-Me₃Ph, 2,4,6-Et₃Ph, 2,4,6-Pr₃Ph, carbazol e substituído carbazois; R³ e R⁵ a R⁹ são H; cada R⁴ pode ser qualquer um H, metila, etila, propila, butila, pentila e cada X pode ser qualquer um de F, Cl, Br, I, Me, Bnz, CH₂SiMe₃, ou C₁ a C₅ alquilas.

Em uma modalidade preferida, M pode ser Zr ou Hf; e X pode ser qualquer um de F, Cl, Br, I, Me, BNZ, ou CH₂SiMe₃. Em outra modalidade preferida, M pode ser Zr ou Hf, R¹ pode ser (CH₂)₃ or (CH₂)₄, cada R² pode ser qualquer um de 2,6-Me₂Ph, 2,6-Et₂Ph, 2,6-Pr₂-Ph, 2,6-Bu₂Ph, 2-MeNaphthyl, 2,4,6-Me₃Ph, 2,4,6-Et₃Ph, 2,4,6-Pr₃Ph e carbazol, cada R⁴ pode ser qualquer um H, metila ou butila; e X pode ser qualquer um dos F, Cl, ou Me. Em ainda outra modalidade preferida, o R¹ é (CH₂)₃; cada R³ é 2,4,6-Me₃Ph or 2-MeNaftil; cada R⁴ é CH₃; X é Cl, e M é Zr.

Em outra modalidade não limitante, o componente catalisador de alto peso molecular pode ser qualquer catalisador que produz um polímero tendo um peso molecular ponderal médio (Mw) maior do que cerca de 1 milhão g/mol, mais preferivelmente maior que cerca de 1,5 milhão g/mol, ainda mais preferivelmente maior do que cerca de 2 milhões g/mol, e ainda mais preferivelmente maior do que cerca de 3 milhões g/mol. O catalisador de baixo peso molecular pode ser qualquer catalisador que produz um polímero tendo um peso molecular ponderal médio (Mw) na faixa de cerca de 40.000 a cerca de 200.000 g/mol, preferivelmente de cerca de 50.000 a cerca de 180.000 g/mol, mais preferivelmente cerca de 60.000 a cerca de 175.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de cerca de 70.000 a cerca de 150.000 g/mol. Em uma modalidade preferida, o catalisador de alto peso molecular produz polímero tendo um Mw maior que cerca de 5 milhões g/mol, e o catalisador de baixo peso molecular produz polímero com um Mw de cerca de 100.000 g/mol.

A quantidade de cada componente catalisador presente nos sistemas catalisadores da divulgação pode ser variada dentro de uma faixa. A

quantidade de cada componente catalisador presente nos sistemas catalisadores pode ser dependente de um ou mais parâmetros de reação, incluindo, mas não limitados à temperatura do reator, concentração de hidrogênio e concentração de comonômero. O catalisador de baixo peso molecular está geralmente presente em uma quantidade maior do que a do catalisador de alto peso molecular. Geralmente, o componente catalisador de alto peso molecular está presente em um sistema catalisador em uma quantidade em uma faixa de cerca de 0,001 a cerca de 5,0% em mol do referido componente catalisador de baixo peso molecular, preferivelmente em uma faixa de cerca de 0,05 a cerca de 2,5% em mol do referido elemento catalisador de baixo peso molecular, mais preferivelmente mais de uma faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2,0% em mol de referido componente catalisador de baixo peso molecular. Por exemplo, no caso de um catalisador de baixo peso molecular e um de alto peso, o % em mol do catalisador de alto peso molecular pode ser calculado a partir da equação: $100 \text{ (moles de catalisador de alto peso molecular)} / \text{(moles de catalisador de baixo peso molecular + moles de catalisador de alto peso molecular)}$.

Ativadores e Métodos de Ativação

Os compostos de pré-catalisador de baixo e alto peso molecular acima descritos podem ser combinados com um ativador e opcionalmente um suporte ou veículo de uma forma que permita a produção de um polímero com componentes de alto e baixo peso molecular. O termo "cocatalisador" ou "cocatalisadores" pode ser usado de forma intercambiável com um ou mais "ativadores". Essa ativação torna os compostos catalisadores capazes de polimerizar olefinas.

Para as finalidades desta especificação de patente e reivindicações anexas, o termo "ativador" é definido como qualquer substância ou método ou componente que pode ativar qualquer um dos compostos de metal de pré-catalisador da invenção, como descrito acima. Ativadores não limitantes, por exemplo, podem incluir um ácido de Lewis ou um ativador iônico não coordenado ou ativador de ionização ou qualquer outro composto incluído bases de Lewis, alquilas de alumínio, cocatalisadores do tipo convencional

ou um suporte de ativador e combinações dos mesmos que podem converter um composto de metal pré-catalisador em um composto de metal cataliticamente ativo catiônico. Está dentro do escopo dessa invenção usar alumoxano ou alimoxanos modificados como um ativador, e/ou também usar ativadores ionizantes, neutros ou iônicos, tal como Tri(n-butil)amônio tetrakis(pentafluorofenil)boro ou um precursor metalóide de trisperfluorofenil boro ou um precursor metalóide de trisperfluoronaftil boro que ionizam o composto de metal pré-catalisador neutro.

Os precursores de catalisador de alto e baixo peso molecular de acordo com esta invenção podem ser ativados para a catálise de polimerização de qualquer forma suficiente para permitir a coordenação ou polimerização catiônica. Isto pode ser alcançado para a polimerização de coordenação quando um ligante puder ser extraído e outro irá permitir a inserção de monômeros insaturados ou irá da mesma maneira abstraível substituir um ligante que permite a inserção do monômero insaturado (ligantes lábeis), por exemplo, silila, alquila ou hidreto. Os ativadores tradicionais da técnica de polimerização de coordenação são adequados, eles tipicamente incluem ácidos de Lewis tais como compostos de alumoxano e ionizantes, compostos precursor de ânion que abstrai um de forma a ionizar o centro de metal do metaloceno de ligação em ponte em um cátion e provê um íon de não coordenação de contrapeso. Em uma modalidade, um método de ativação usando compostos iônicos não ionizantes não contendo um próton ativo, mas capazes de produzir tanto um catalisador de composto de metal catiônico e um ânion de não-coordenação também são contemplados, e estão descritos em EP-A-0 426 637, PE- A-0 573 403 e Patente U.S. No. 5387568, que são aqui incorporados por referência.

Alquilalumixanos e alquilalumixano modificado são apropriados como ativadores de catalisador, particularmente para os compostos de metal da invenção, onde R^1 = haleto ou outro grupo funcional. Alquilalumixanos e alquilalumixano modificado também são adequados como catalisador para os compostos de metal da invenção onde R^1 = hidrocarbila ou hidrocarbila substituída. Em uma modalidade, um ou mais alumoxanos são utilizados

como um ativador na composição do catalisador da invenção. Alumoxanos, às vezes chamado aluminoxanos na técnica, são compostos geralmente oligoméricos contendo subunidades -A1(R)-O-, onde R é um grupo alquila. Exemplos de alumoxanos incluem metilalumoxano (MAO), modificado metilalumoxano (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Alquilalumixanos e alquilalumixanos modificados são apropriados como ativadores de catalisador, particularmente quando o ligante abstrável é um halogênio. Misturas de alumoxanos diferentes e alumoxanos modificados também podem ser utilizados. Para descrições adicionais, consulte Patentes U.S. 4,665,208, 4,952,540, 5,041,584, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031 e EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 e WO 94/10180.

Alumoxanos podem ser produzidos a partir da hidrólise do composto trialquilalumínio respectivo. MMAO pode ser produzido por hidrólise de trimetilalumínio e trialquilalumínio superior tal como triisobutilalumínio. MMAOs são geralmente mais solúveis em solventes alifáticos e mais estável durante o armazenamento. Há uma variedade de métodos para preparar alumoxano e alumoxanos modificados, exemplos não-limitantes dos quais são descritos na Patente U.S. No. 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031, 5,391,793, 5,391,529, 5,693,838, 5,731,253, 5,731,451, 5,744,656, 5,847,177, 5,854,166, 5,856,256 e 5,939,346 e publicações europeias EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 e EP-B1-0 586 665, publicações PCT WO 94/10180 e WO 99/15534 que são totalmente aqui incorporados por referência. Pode ser preferível utilizar um metilalumoxano visualmente claro. Um alumoxano geleificada ou turvo pode ser filtrado para produzir uma solução clara ou alumoxano claro pode ser decantado da solução turva. Outro alumoxano preferido é um cocatalisador de alumoxano de metila modificado (MMAO) do tipo 3A (disponível comercialmente de Akzo Chemicals, Inc. sob o nome comercial Modified Methylalumoxane type 3A, abran-

gido pelo número de patente U.S. 5.041.584).

Compostos de alquil alumínio ou organoalumínio que podem ser utilizados como ativadores (ou sequestradores) incluem trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio-, tri-n-octilalumínio e semelhantes.

Está dentro do escopo desta invenção usar um ativador de ionização ou estequiométrico, neutro ou iônico, tal como o tri(n-butil)amônio tetrakis(pentafluorofenil)boro, um precursor metalóide de trisperfluorofenil de boro ou um precursor metalóide de trisperfluoronaftil de boro, ânions heteroboranos polihalogenados (WO 98/43983), ácido bórico (Patente U.S. No. 5,942,459) ou combinação dos mesmos. Está também dentro do escopo desta invenção usar ativadores neutros ou iônicos sozinhos ou em combinação com alumoxano ou ativadores de alumoxano modificados.

Exemplos de ativadores estequiométricos neutro incluem boro trissubstituído, telúrio, alumínio, gálio e índio ou suas misturas. Os três grupos substituintes são cada um independentemente selecionados a partir de alquilas, alquenilas, halogênio, alquilas substituídas, arilas, arilhaletos, alcóxi e haletos. Preferivelmente, os três grupos são independentemente selecionados dentre compostos de halogênio, mono ou multicíclico (incluindo halossobstituído) arilas, alquilas, alquenila e suas misturas, preferivelmente são grupos alquenila tendo 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquila tendo 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono e grupos arila tendo 3 a 20 átomos de carbono (incluindo arilas substituídas). Mais preferivelmente, os três grupos são alquilas tendo 1 a 4 grupos de carbono, fenila, naftila ou suas misturas. Ainda mais preferivelmente, os três grupos são halogenados, preferivelmente fluorados, grupos de arila. Mais preferivelmente, o ativador estequiométrico neutro é trisperfluorofenil de boro ou trisperfluoronaftil de boro.

Ânions de não coordenação também podem ser utilizados. Eles são muitas vezes referidos como ânions de coordenação fraca. O termo "ânions de não coordenação" (NCA) significa um ânion que não coordena o cátion ou que é apenas fracamente coordenado para o cátion permanecendo

assim suficientemente instável para ser deslocado por uma base de Lewis neutra. Ânions de não-coordenação "compatíveis" são aqueles que não são degradados para neutralidade quando o complexo formado inicialmente se decompõe.

5 Ânions de não coordenação úteis de acordo com esta invenção são aqueles que são compatíveis, estabilizam o cátion de metal no sentido de equilibrar a sua carga iônica, ainda conservam instabilidade suficiente para permitir o deslocamento de um ou monômero etilenicamente ou acetilenicamente insaturado durante polimerização.

10 Ânions adequados são conhecidos na técnica e serão adequados para uso com os catalisadores da invenção. Ver, em particular, as patentes U.S. 5,278,119, WO2002102857, WO2002051884, WO200218452, WO2000037513, WO2000029454, WO2000004058, WO9964476, WO2003049856, WO2003051892, WO2003040070, WO2003000740, 15 WO2002036639, WO2002000738, WO2002000666, WO2001081435, WO2001042249, WO2000004059. Ver também os artigos de revisão por SH Strauss, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", *Chem. Rev.*, 93, 927-942 (1993) e C. A. Reed, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Supera- 20 cids", *Acc. Chem. Res.*, 31, 133 -139 (1998).

Ilustrativo, mas não se exemplos limitantes de compostos de boro, que podem ser usados são N,N-dimetilanilínio tetrakis(perfluorofenil)borato e/ou tetrakis(perfluorofenil)borato de trifenilcarbenio.

25 Em geral, o ativador combinado e compostos de metal são combinados em proporções de cerca de 1000:1 a cerca de 0,5:1.

30 Quando o ativador é um alumoxano (modificado ou não), qualquer quantidade de alumoxano que ativa um composto de metal pré-catalisador pode ser utilizada. Preferivelmente, a razão de alumínio para a quantidade molar total de pré-catalisador ou metal de catalisador está entre 1000:1 e 1:1. Mais preferivelmente, a razão é de 500:1 para 25:1. Ainda mais preferivelmente, a razão é de 250:1 para 50:1. Ainda mais preferivelmente, a razão é entre 200:1 e 75:1.

Quando o ativador é um ativador de ionização, qualquer quantidade de ativador de ionização que ativa um composto de metal pré-catalisador pode ser utilizada. Preferivelmente, a razão de ativador de ionização para a quantidade molar total de pré-metal de catalisador ou pré-catalisador é 10:01-01:10. Mais preferivelmente, a razão é de 5:01 - 01:05. Ainda mais preferivelmente, a razão é de 4:01 - 1:04. Ainda mais preferivelmente, a razão é de 2:01 - 01:02.

Quando uma combinação de ativadores é empregada, qualquer quantidade de ativadores que ativa os compostos de metal pré-catalisadores podem ser utilizados.

Suportes e Métodos de Suporte

Em várias classes de modalidades, os sistemas catalisadores são suportados. Métodos para preparar sistema catalisador suportado são bem conhecidos na técnica.

Os compostos catalisadores e/ou cocatalisador acima descritos podem ser combinados com um ou mais materiais de suporte ou veículos usando um dos métodos de suporte conhecidos na técnica ou como descrito abaixo. Por exemplo, em uma modalidade preferida, um sistema catalisador está em uma forma suportada, por exemplo, depositado sobre, ligado a, em contato com, ou incorporado no interior, adsorvido ou absorvido, ou em, um suporte ou veículo.

Os termos "suporte" ou "veículo" são utilizados alternadamente e qualquer material de suporte, preferivelmente um material de suporte poroso, por exemplo, talco, óxidos inorgânicos e cloretos inorgânicos. Outros veículos incluem materiais de suporte, tais como resina de poliestireno, suportes orgânicos funcionalizados ou reticulados, tais como poliolefinas de poliestireno de divinil benzeno ou compostos poliméricos, zeólitos, argilas, ou qualquer outro suporte material orgânico ou inorgânico e semelhantes, ou suas misturas.

Os veículos preferidos são óxidos inorgânicos que incluem óxidos metálicos dos grupos 2, 3, 4, 5, 13 ou 14. Os suportes preferidos incluem sílica, alumina, sílica-alumina, cloreto de magnésio, e suas misturas. Ou-

tros suportes úteis incluem magnésio, titânia, zircônia, mon[®]orilonita (EP-B1 0 511 665) e semelhantes. Além disso, combinações destes materiais de suporte poderão ser utilizadas, por exemplo, sílica-crómio, sílica-alumina, sílica-titânia e similares.

- 5 É preferível que o veículo, mais preferivelmente um óxido inorgânico, tenha uma área de superfície na faixa de cerca de 10 a cerca de 700 m²/g, volume de poro na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 4,0 mL/g, e tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 5 a cerca de 500 µm. Mais preferivelmente, a área de superfície do veículo está na faixa de cerca de 50 a
- 10 cerca de 500 m²/g, volume de poro de cerca de 0,5 a cerca de 3,5 mL/g, tamanho médio de partícula de cerca de 10 a cerca de 200 µm. O mais preferivelmente a área de superfície do veículo está na faixa de cerca de 100 a cerca de 400 m²/g, volume de poro de cerca de 0,8 a cerca de 3,0 mL/g e tamanho médio de partícula de cerca de 5 a cerca de 100 µm. O tamanho
- 15 médio do poro do veículo da invenção tipicamente tem tamanho de poro na faixa de 10 a 1000 Å, mais preferivelmente 50 a cerca de 500 Å, e o mais preferivelmente 75 a cerca de 350 Å.

Exemplos de sistemas catalisadores de suporte são descritos em Hlatky, Chem. Rev. (2000), 100, 1377 1390, U.S. Patent Nos. 4,701,432,

20 4,808,561, 4,912,075, 4,925,821, 4,937,217, 5,008,228, 5,238,892, 5,240,894, 5,332,706, 5,346,925, 5,422,325, 5,466,649, 5,466,766, 5,468,702, 5,529,965, 5,554,704, 5,629,253, 5,639,835, 5,625,015, 5,643,847, 5,665,665, 5,698,487, 5,714,424, 5,723,400, 5,723,402, 5,731,261, 5,759,940, 5,767,032 e 5,770,664, e WO 95/32995, WO

25 95/14044, WO 96/06187 e WO 97/02297.

Em outra modalidade preferida, o sistema catalisador compreende um pré-catalisador, conforme descrito neste documento ativado por metilaluminoxano (MAO) e suportado por sílica. Em uma modalidade preferida, o MAO primeiro entra em contato com a sílica e seco, em seguida, trata-

30 do com uma solução dos compostos pré-catalisadores de alto e baixo peso molecular e em seguida seco.

Os sistemas catalisadores da informação podem ser produzidos

por uma ou mais técnicas conhecidas na técnica úteis para preparar compostos catalisadores e os métodos adequados para uso como aqui, por exemplo, mas não limitado a, o método divulgado em Patente U.S. nº 6.608.153. Geralmente, para catalisadores suportados, um suporte é combinado com um diluente para formar uma pasta fluida de suporte que pode ser agitada e opcionalmente aquecida durante a mistura. O primeiro composto pré-catalisador, o segundo composto pré-catalisador, e um ou mais componentes cocatalisadores podem ser adicionados à pasta fluida em uma ou mais etapas e podem ser adicionados individualmente ou em qualquer combinação. A pasta fluida resultante é misturada para conseguir o contato desejado entre os componentes. Qualquer uma ou mais técnicas de recuperação podem então ser empregadas para recuperar o sistema catalisador. Exemplos de técnicas de recuperação adequadas incluem filtração, evaporação, destilação a vácuo, decantação simples, e suas combinações. O componente catalisador recuperado pode ser lavado várias vezes com um diluente adequado, particularmente um ou mais hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos, ou uma mistura deles. A composição catalisadora recuperada resultante pode ser seca utilizando técnicas convencionais, tais como passar um gás inerte, particularmente nitrogênio, ao longo do sólido para formar um sólido, a composição catalisadora em pó granulada ou pode ser combinado com um líquido inerte, particularmente um hidrocarboneto, tal como um óleo mineral, para armazenamento e utilização. A composição catalisadora é preferivelmente armazenada sob atmosfera inerte.

Em uma modalidade da invenção, olefinas, preferivelmente C_2 a C_{30} olefinas ou alfa-olefinas, preferivelmente etileno ou propileno ou suas combinações, são pré-polimerizadas na presença de sistema de compostos de metal catalisadores da invenção antes da polimerização principal. A pré-polimerização pode ser realizada em batelada ou continuamente em gás, solução ou fase de pasta fluida, incluindo a pressões elevadas. A pré-polimerização pode ocorrer com qualquer monômero de olefina ou combinação e/ou na presença de qualquer agente de controle de peso molecular, tal como o hidrogênio. Para exemplos de procedimentos de pré-polimerização,

ver Patente U.S. nº 4,748,221, 4,789,359, 4,923,833, 4,921,825, 5,283,278 e 5,705,578, Publicação europeia No. EP-0279 B-863, e Publicação PCT nº WO 97/44371, que são totalmente aqui incorporadas por referência.

Em uma modalidade, o sistema catalisador é usado em uma forma suportada, preferivelmente em forma líquida, como descrito na Patente U.S. nº 5,317,036 e 5,693,727, e publicação europeia No. EP-A-0 593 083. O catalisador de polimerização em estado líquido pode ser alimentado a um reator, tal como descrito na Publicação PCT nº WO 97/46599, que é totalmente incorporada por referência.

10 Processos de Polimerização

Os sistemas catalisadores e processos de polimerização de presente divulgação são direcionados para polimerização de um ou mais monômeros de olefina tendo 2 a 30 átomos de carbono. Os catalisadores e processos de polimerização são particularmente adequados para a polimerização de dois ou mais monômeros de olefinas de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-Noneno, 4-metil-1-penteno, 1-isobuteno, 1-isobuteno e 1-deceno. Outros monômeros úteis nos processos da divulgação incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas tendo 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinila e olefinas cíclicas. Monômeros não limitantes úteis na divulgação podem incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno substituídos por alquila, norborneno de etilideno, dicitlopentadieno e ciclopenteno.

A presente divulgação engloba processos de homopolimerização compreendendo uma única espécie de olefina tal como etileno ou propileno, bem como reações de copolimerização entre uma espécie de olefina (aqui referida como o "monômero" e "composto de monômero") e pelo menos uma segunda espécie de olefina (aqui referida como "comonômero" e "composto de comonômero") diferente da primeira espécie. Geralmente um copolímero compreende uma grande quantidade do composto de monômero (isto é, maior do que cerca de 50 por cento em mol) e uma menor quantidade do comonômero (isto é, inferior a cerca de 50 por cento em mol). Os comonô-

meros geralmente têm de três a cerca de 20 átomos de carbono em sua cadeia molecular e exemplos 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, ou os cinco decenos normais. Em uma modalidade não-limitante, um copolímero pode compreender etileno copolimerizado com um comonômero selecionado a partir de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, ou estireno.

10 Em uma outra modalidade do processo da invenção, etileno ou propileno é polimerizado com pelo menos dois comonômeros diferentes, opcionalmente um dos quais pode ser um dieno, para formar um terpolímero. Em uma modalidade, dois dos três monômeros do terpolímero são etileno e buteno. Em uma modalidade, o conteúdo de comonômero é de 1,0 a 20,0% em peso, ou 2,0 a 15,0% em peso.

15 Os processos de polimerização da presente divulgação podem ser utilizados para produção de qualquer poliolefina embora preferência é dada a homopolímeros e copolímeros de polietileno. Em uma modalidade não-limitante, as poliolefinas são copolímeros de etileno e pelo menos um comonômero selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e suas combinações. Em outra modalidade não-limitante, as poliolefinas são copolímeros bimodais de etileno e pelo menos um comonômero selecionado a partir do grupo que consiste em propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e suas combinações.

25 Reatores de polimerização apropriados para a presente divulgação podem ser qualquer tipo de reator conhecido na técnica e podem incluir pelo menos um sistema de alimentação de matéria-prima, pelo menos um sistema de alimentação de catalisador ou componentes catalisadores, pelo menos um sistema de reator, pelo menos um sistema de recuperação de polímero ou qualquer combinação adequada dos mesmos. Reatores adequados para a presente divulgação podem adicionalmente compreender

30

qualquer um ou mais de qualquer sistema de armazenamento de catalisador, um sistema de extrusão, um sistema de refrigeração, um sistema de reciclagem de solvente, ou um sistema de controle. Esses reatores podem incluir compensação contínua e reciclagem direta de catalisador, diluente e polímero. Geralmente, os processos contínuos podem compreender a introdução contínua de um monômero, um catalisador, e opcionalmente um diluente em um reator de polimerização e a remoção contínua deste reator de polímero e reciclagem de diluente e monômeros não reagidos e comonômeros.

10 O comonômero, se presente no reator de polimerização, está presente em qualquer nível que permita atingir a incorporação do percentual de peso desejado do comonômero no polietileno acabado. Isto é expresso como uma razão molar de comonômero para etileno como aqui descrito, que é a razão entre a concentração de gas de moles de comonômero no gás de ciclo para a concentração de gas de moles de etileno no gás de ciclo. Em uma modalidade, o comonômero está presente com o etileno no gás de ciclo em uma faixa de razão molar de 0 ou 0,0001 (comonômero:etileno) para 0.20 ou 0.10, e 0,001 a 0,080 em outra modalidade, e de 001 a 0,050 em ainda outra modalidade, e de 0,002 a 0,20 em ainda outra modalidade. Em 20 ainda outra modalidade, o comonômero está presente com o etileno no gás de ciclo em uma faixa de razão molar compreendendo qualquer combinação de qualquer limite superior com qualquer limite inferior tal como descrito aqui.

25 Os processos da presente divulgação podem ser caracterizados em que a composição desejada de alto peso molecular para porção de baixo peso molecular pode ser obtida em qualquer um dos comonômeros acima para razões de etileno.

30 Hidrogênio, se presente no reator de polimerização, está presente em qualquer nível que permita atingir o índice desejado de fusão (MI, ou I2) e pesos moleculares do componente de alto e baixo peso molecular. Usando os sistemas catalisadores da presente divulgação, aumentar a concentração de hidrogênio pode aumentar o índice de fusão da poliolefina ge-

rada. MI pode, portanto, ser influenciado pela concentração de hidrogênio. A quantidade de hidrogênio na polimerização pode ser expressa como uma razão molar em relação ao total de monômero polimerizável, por exemplo, etileno, ou uma mistura de etileno e outra de alfa-olefina. A quantidade de hidrogênio utilizada nos processos de polimerização da presente divulgação é uma quantidade necessária para atingir o MI desejado da resina de poliole-
5 fina final.

Em uma modalidade, a razão de hidrogênio para monômero de etileno total (H₂ ppm mol: % em mol de etileno) no fluxo de gás circulante está em uma faixa de 0 a 100, em uma faixa de 0,05 a 50 em outra modalidade, em uma faixa de 0,10 a 40 mesmo em outra modalidade, e em uma faixa de 0,15 a 35 em ainda outra modalidade. Em ainda outra modalidade, a razão de hidrogênio para monômero de etileno total (H₂ ppm mol: % em mol de etileno) no fluxo de gás circulante pode estar em uma faixa que compre-
10 ende qualquer combinação de qualquer limite de razão molar superior com qualquer limite inferior de razão molar descrito acima.

Os processos de divulgação podem ser caracterizados em que a composição desejada de alto peso molecular para a porção de baixo peso molecular pode ser alcançada em qualquer uma das razões de hidrogênio para etileno acima.
20

O processo também pode incluir "agentes de condensação", como é conhecido na técnica e na divulgação, por exemplo, Patente U.S. nº 4,543,399, 5,405,922 e 4,629,99. O agente de condensação, se presente no reator pode ser em qualquer nível que irá atingir o aumento desejado do ponto de fusão, a fim de melhorar a refrigeração e, finalmente, o rendimento de espaço de tempo. Agentes de condensação adequados incluem, mas não estão limitados aos hidrocarbonetos saturados tais como propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano ou suas misturas.
25

Os catalisadores e sistemas catalisadores da invenção descritos acima são adequados para utilização em qualquer processo de polimerização em uma vasta gama de temperaturas e pressões. As temperaturas po-
30

dem estar na faixa de -60°C a 280°C , preferivelmente de 50°C a 200°C , e as pressões empregadas podem estar na faixa de 1 atmosfera a cerca de 500 atmosferas ou superior.

Os processos de polimerização da divulgação podem ser realizados em solução, em massa, em suspensão, em fase gasosa, em fase de pasta fluida, como um processo de alta pressão, ou em qualquer de suas combinações. Geralmente, solução, fase gasosa e processos em fase de pasta fluida são preferenciais. Os processos podem ser realizados em qualquer um ou mais estágios e/ou em qualquer um ou mais reatores tendo qualquer uma ou mais zona de reação e são conduzidos substancialmente na ausência de venenos do catalisador. Como conhecido por um versado na técnica, compostos organometálicos podem ser empregados como agentes seqüestradores de venenos para aumentar a atividade catalítica. Os processos de polimerização podem ser realizados em batelada, continuamente em execução, ou qualquer de suas combinações. Em uma modalidade não-limitante, os processos de polimerização da presente divulgação são realizados em um reator de fase gasosa contínuo. Em outra modalidade não-limitante, processos de polimerização da divulgação são realizadas em um único reator de fase gasosa.

Os processos preferidos da invenção são processos de alta pressão, solução, pasta fluida e de fase gasosa.

Por exemplo, um processo de fase gasosa é especialmente compatível com os sistemas catalisadores descritos aqui. (Ver, por exemplo, Patente U.S. nº 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,317,036, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471, 5,462,999, 5,616,661, 5,627,242, 5,665,818, 5,677,375, e 5,668,228; ver também patente U.S. Nos. 5,627,242, 5,665,818 e 5,677,375, e publicação europeia Nos. EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202 e EP-B-634 421, que são totalmente aqui incorporados por referência.

Em uma modalidade preferida, o reator de fase gasosa utilizado na presente invenção é capaz e o processo da invenção é produzir mais de 500 libras de polímero por hora (227 kg/h) de cerca de 200.000 lbs/h (90.900

kg/h) ou mais de polímero, preferivelmente superior a 1000 lbs/h (455 kg/h), mais preferivelmente superior a 10.000 lbs/h (4540 kg/h), ainda mais preferivelmente superior a 25.000 lbs/h (11.300 kg/h), ainda mais preferivelmente superior a 35.000 lbs/h (15.900 kg/h), ainda mais preferivelmente superior a 50.000 lbs/h (22700 kg/h) e mais preferivelmente superior a 65.000 lbs/h (29000 kg/h) para mais de 100.000 lbs/h (45.500 kg/h).

A temperatura do reator em um processo de fase gasosa pode variar de cerca de 30°C a 120°C, preferivelmente de cerca de 60°C a 115°C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 70°C a 110°C, e o mais preferivelmente na faixa de cerca de 70°C a 95°C.

A pressão do reator em um processo de fase gasosa da divulgação pode ser na faixa de cerca de 100 psig a cerca de 500 psig (cerca de 690 kPa a cerca de 3448 kPa), preferivelmente de cerca de 200 psig a 400 psig (cerca de 1379 kPa a cerca de 2759 kPa), e mais preferivelmente de cerca de 250 psig a 350 psig (cerca de 1724 kPa a cerca de 2414 kPa).

O sistema catalisador pode ser provido para o sistema de polimerização como um sólido, uma pasta ou na forma de uma suspensão em um hidrocarboneto, e/ou pode ser tratado com componentes inertes, tais como parafinas, óleos, ou ceras, para conseguir uma melhor medição. Se o sistema catalisador deve ser medido no reator juntamente com o monômero a ser polimerizado ou a mistura de monômero a ser polimerizada, a unidade de mistura e a linha de medição são preferivelmente resfriadas.

Qualquer um ou mais aditivos, tais como antiestático ou um álcool pode ser usado em processos de polimerização da presente divulgação, por exemplo, para melhorar a morfologia das partículas dos polímeros de olefinas. Em geral, é possível usar qualquer um ou mais dos vários aditivos apropriados em processos de polimerização de olefinas para melhorar qualquer um ou mais parâmetros, tais como, mas não limitados a operabilidade de reator, morfologia das partículas, atividade catalítica, desempenho do catalisador, e eficiência de polimerização. Os um ou mais aditivos podem ser alimentados diretamente no sistema de polimerização, em conjunto ou separadamente do sistema catalisador.

Em uma classe de modalidades, os polímeros da divulgação podem incluir uma distribuição de peso molecular unimodal, bimodal ou multimodal (DMP). Um polímero/resina bimodal é aqui definido como um polímero/resina compreendendo dois picos na sua distribuição de peso molecular, um dos dois picos tendo um alto peso molecular médio (aqui definido como o componente de alto peso molecular) do que o outro componente (definido como o componente de baixo peso molecular). Um polímero/resina multimodal é definido como um polímero/resina compreendendo mais de dois picos na distribuição de peso molecular.

Geralmente, os polímeros da divulgação compreendem um componente de alto peso molecular e um componente de baixo peso molecular. Os polímeros da divulgação geralmente compreendem de cerca de 0,01 a cerca de 25% do componente de alto peso molecular, preferivelmente de cerca de 0,05 a cerca de 20%, mais preferivelmente de cerca de 0,075 a cerca de 15% de um componente de peso molecular muito elevado, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,1 a cerca de 12,5% de um componente de peso molecular muito elevado, em que a fração do componente de alto peso molecular é determinada pela integração da área sob o peso molecular versus % dwt/dLogM curva de peso molecular = 1.000.000 para peso molecular = 10.000.000.

Tal como descrito anteriormente, "alto peso molecular" é aqui definido como sendo superior a cerca de 1 milhão g/mol, mais preferivelmente maior do que cerca de 1,5 milhão g/mol, mais preferivelmente maior que cerca de 2 milhões g/mol, e ainda mais preferivelmente maior do que cerca de 3 milhões g/mol. Em uma modalidade não-limitante, alto peso molecular é maior do que 5 milhões g/mol. Como descrito anteriormente, "baixo peso molecular" é aqui definido como sendo a faixa de cerca de 40.000 a cerca de 200.000 g/mol, preferivelmente de cerca de 50.000 a cerca de 180.000 g/mol, mais preferivelmente de cerca de 60.000 a cerca de 175.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de cerca de 70.000 a cerca de 150.000 g/mol. Em uma modalidade não-limitante, baixo peso molecular é de cerca de 100.000 g/mol.

5 Geralmente o componente de alto peso molecular compreende um peso molecular de pelo menos 10 vezes maior do que o componente de baixo peso molecular, preferivelmente pelo menos 20 vezes maior do que o componente de baixo peso molecular, mais preferivelmente pelo menos 30 vezes maior do que o componente de baixo peso molecular, e ainda mais preferivelmente pelo menos 40 vezes maior do que o componente de baixo peso molecular.

10 Geralmente os polímeros da divulgação podem ter uma densidade na faixa de cerca de 0,86g/cc a 0,97 g/cm³ como medido de acordo com a norma AS[®] 1505-03.

15 As resinas da divulgação geralmente apresentam valores de resistência à fusão maiores do que polietileno ramificado de cadeia longa ou linear convencional de índice de fusão semelhante. Como usado aqui "intensidade de fusão" refere-se a a força necessária para chamar um extrusado de polímero fundido em uma taxa de 12mm/s² em uma temperatura de extrusão (190°C e 250°C foram usados aqui), até a ruptura do extrudado desse modo a força é aplicada por assumir rolos. A intensidade de fusão dos polímeros da divulgação, também aqui referidos como "tensão de fusão", pode ser expressa como uma função do valor de índice de fusão (MI), e geralmente pode ser superior a $6*MI^{-0,6675}$. Em outras modalidades não limitantes, o valor de MI pode ser superior a $8*MI^{-0,6675}$. Em ainda modalidades não limitantes, o valor de MI pode ser superior a $10*MI^{-0,6675}$.

25 Em uma modalidade não-limitante, os polímeros da presente divulgação podem ter um índice de fusão ("MI" ou "I2"), medido pela AS[®] D-1238 E (190°C, 2,16 kg de peso) em a faixa de 0,001 dg/min a 25 dg/min. Em outras modalidades não limitantes, os polímeros da presente divulgação podem ter um MI em uma faixa de cerca de 0,001 dg/min a cerca de 5 dg/min; mesmo em outras modalidades não limitantes um MI em uma faixa de cerca de 0,01 dg/min a cerca de 5 dg/min em outras modalidades; e em 30 ainda outras modalidades não limitantes um MI em uma faixa de cerca de 0,01 dg/min a cerca de 1 dg/min.

Em uma modalidade não-limitante, os polímeros da presente

divulgação podem ter uma razão de fluxo de fusão (MFR) na faixa de cerca de 10 a 300. MFR é definida como I_{21}/I_2 , em que I_{21} é medido pela AS[®] D-1238-F, a 190°C, 21,6 kg de peso. Em outras modalidades não limitantes, os polímeros da presente divulgação podem ter uma MFR em uma faixa de

5 cerca de 15 a 250; em ainda outras modalidades não limitantes, uma MFR em uma faixa de cerca de 15 a 200; e em ainda outras modalidades não limitantes, uma MFR em uma faixa de cerca de 20 a 150.

Como é conhecido por um versado na técnica, quando submetida à extensão uniaxial em uma dada taxa de deformação, a viscosidade extensional de um polímero aumenta com o tempo. Como também é conhecido

10 por um versado na técnica, a viscosidade extensional uniaxial transitória de um polímero linear pode ser prevista. Estiramento ocorre quando um polímero é submetido a extensão uniaxial e a viscosidade extensional transitória aumenta mais do que o previsto da teoria da viscoelasticidade linear. Tal

15 como definido aqui, o índice de estiramento é a razão da viscosidade extensional uniaxial transitória observada para a viscosidade extensional uniaxial transitória teoricamente prevista. Índice estiramento é aqui expresso como a seguinte razão:

$$\eta E^+_{\text{observado}} / \eta E^+_{\text{previsto}}.$$

20 Em condições característica de sopro de filme, por exemplo, taxa de deformação exemplar de 1 s^{-1} , temperatura de 190°C, e tempo de 4 segundos (isto é uma cepa (ϵ) de 4), geralmente o índice de estiramento dos polímeros da presente divulgação é uma razão/valor maior do que 3 em algumas modalidades, um valor maior do que 5 em outras modalidades, um

25 valor maior do que 8, em ainda outras modalidades, e um valor maior do que 10 em ainda outras modalidades.

Os polímeros da presente divulgação podem ser caracterizados em que eles exibem uma energia de ativação (E_a) de menos de 7 kcal/mol/K. Em outras modalidades não limitantes, a E_a dos polímeros da

30 presente divulgação pode ser inferior a 6 kcal/mol/K.

Na presente divulgação, a energia de ativação é determinada a partir de medições dinâmicas de reologia de cisalhamento oscilatório em

cinco diferentes temperaturas, 150°C, 170°C, 190°C, 210°C, 230°C e 250°C. Em cada temperatura, as varreduras são feitas como uma função de frequência de cisalhamento angular (de $\omega = 100$ rad/s para $\omega = 0,01$ rad/s) em uma tensão de cisalhamento constante. Curvas master de módulo de armazenamento, G' , e módulo de perda, G'' , são obtidos através de superposição de tempo e temperatura (tT) e as energias de ativação de fluxo (E_a) são obtidas a partir de um gráfico de Arrhenius, $a_T = \exp(E_a/kT)$, onde $1/T$ é esquematizado como uma função de $\ln(a_T)$, que relaciona o fator de desvio (a_T) para E_a .

10 Como é conhecido por um versado na técnica, os dados reológicos podem ser apresentados por esquemas de ângulo de fase versus o valor absoluto do módulo de cisalhamento complexo para produzir um esquema van Gorp-Palmen (VGP). O esquema vGP de polímeros de polietileno convencionais apresenta um comportamento monotônico e uma inclinação negativa para valores de $*G$ superiores. Polímero LLDPE convencionais com e sem ramificações de cadeia longa também apresentam uma inclinação negativa em um esquema vGP. Os esquemas vGP dos polímeros descritos na presente divulgação exibem duas inclinações - uma inclinação positiva em valores de $*G$ mais baixos e uma inclinação negativa em valores de $*G$ superiores.

20 Referindo-se agora à figura 1, são mostrados esquemas van Gorp-Palmen (vGP ou VGP) de várias resinas de polietileno linear: um PE monodisperso convencional (poliputadieno hidrogenado) (círculos fechados), uma resina LLDPE de metalloceno convencional com uma estreita distribuição de peso molecular (quadrados fechados), uma resina convencional bimodal tendo uma ampla distribuição de peso molecular (asterisco), e uma resina inventiva da divulgação (diamantes fechados). Os pesos moleculares e distribuições de peso molecular das resinas convencionais são mostrados na tabela 1 abaixo. O aumento na polidispersão em comparação a resinas convencionais estica a curva ao longo da abscissa, mas não muda a natureza monotônica da do esquema vGP (note como suas curvas na figura 1 se tornam menos íngremes). A resina (Exceed[®]1018) e a resina bimodal (Bo-

rouge® FB 2230) são resinas disponíveis comercialmente. Em modalidades não limitantes da presente divulgação, a introdução de uma fração de alto peso molecular de acordo com a divulgação pode mudar o formato do esquema vGP em que isso provoca um máximo no esquema vGP, como mostrado na figura 1.

Tabela 1:

Resina	Grade	Mw	Mw/Mn
Polibutadieno hidrogenado polimerizado anionicamente		87,400 g/mol	1,02
Resina PE metaloceno	Exceed® 1018	101,000 g/mol	2,2
Resina PE bimodal de reator duplo	Borouge® FB 2230	192800	20,4

Em modalidades não limitantes, a razão do z-peso molecular médio (Mz) para o peso molecular ponderal médio (Mw) dos polímeros da presente divulgação pode ser uma razão tendo um valor em uma faixa de cerca 6 a 12. Em outras modalidades não limitantes, a razão Mz/Mw pode ser um valor em uma faixa de cerca de 7 a 15. Mesmo em outras modalidades não limitantes, a razão Mz/Mw pode ser um valor superior a 10. A razão do Mw para o número de peso molecular médio (Mn) (razão de Mw/Mn também é referida como polidispersão) pode estar na faixa de 2,5 a 8, em algumas modalidades não-limitantes, de 3,0 a 10 em outras modalidades não limitantes, e 3,5 a 12 em ainda outras modalidades não-limitantes. Geralmente, para os polímeros da divulgação, a razão Mz/Mw é um valor maior do que a razão Mw/Mn. Como é conhecido na técnica, Mn é o número do peso molecular médio pode ser expresso como $\sum(M_i N_i) / \sum N_i$; Mw é o peso molecular ponderal médio e pode ser expresso como $\sum(M_i^2 N_i) / \sum(M_i N_i)$; e Mz é o peso molecular médio z de um polímero e pode ser expresso como $\sum(M_i^3 N_i) / \sum(M_i^2 N_i)$ em que Ni é o número de peso molecular Mi. Técnicas para determinar esses valores são conhecidas na técnica e qualquer uma pode ser utilizada aqui.

Os polímeros da divulgação geralmente mostram viscosidades muito elevada em baixas taxas de cisalhamento e exibem forte cisalhamen-

to. Um índice de cisalhamento pode ser expresso como a razão das viscosidades complexas (η^*) em duas determinadas frequências de cisalhamento oscilatório, arbitrariamente selecionadas aqui para serem 0,01 rad/s ($\eta^*_{0,01}$) e 100 rad/s (η^*_{100}). Assim, o índice de cisalhamento é aqui expressas como

5 ($\eta^*_{0,01}/\eta^*_{100}$) Tanto ($\eta^*_{0,01}$) quanto (η^*_{100}) são obtidos a partir de reometria oscilatória de cisalhamento, conforme descrito aqui. O índice de cisalhamento ($\eta^*_{0,01}/\eta^*_{100}$) dos polímeros da presente divulgação pode ser um valor na faixa de 5 a 500. Em outras modalidades não limitantes, o índice de cisalhamento pode ser na faixa de 25 a 500. Mesmo em outras modalidades, o

10 índice de cisalhamento pode estar na faixa de 5 a 50. Em ainda outras modalidades, o índice de cisalhamento pode estar na faixa de 100 a 500.

As resinas da divulgação são adequadas para utilização em uma variedade de produtos e aplicações de uso final, incluindo, mas não limitada a filmes, folhas, laminação, encamisamento, isolamento, e uma variedade de

15 artigos produzidos por moldagem por injeção, moldagem por sopro, revestimento por extrusão, extrusão de perfis e suas combinações.

EXEMPLOS

Deve ser compreendido que enquanto a invenção for descrita em conjunto com as modalidades específicas da mesma, a descrição acima

20 é destinada a ilustrar e não limitar o escopo da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações serão aparentes para aqueles versados na técnica a que pertence a invenção.

Portanto, os exemplos a seguir são apresentados de modo a prover aqueles versados na técnica com uma divulgação completa e uma

25 descrição de como fazer e usar os compostos da invenção, e não se destinam a limitar o escopo daquilo que os inventores consideram como a sua invenção.

Por causa do alto peso molecular das resinas de polietileno aqui descritas, é necessário medir cromatografia de exclusão de tamanho em

30 temperaturas elevadas para garantir a adequada solubilidade das moléculas de polímero. Pesos moleculares e distribuições de peso molecular das resinas aqui descritas foram determinados através de cromatografia de exclusão

de tamanho de alta temperatura.

Medições de Pesos Moleculares e Distribuições de Peso Molecular

Os pesos moleculares e distribuições de peso molecular das resinas descritas na presente divulgação foram caracterizados por uma Cromatografia de Exclusão de Tamanho de Alta Temperatura (PL 220, Polymer Laboratories), equipado com um detector de índice de refração diferencial (DRI). Três colunas misturadas B de 10 mm Polymer Laboratories PLgel foram utilizadas. A taxa de fluxo nominal foi de 1,0 cm³/min, e o volume de injeção nominal foi de 300 µL. As várias linhas de transferência, colunas e refratômetro diferencial (o detector DRI) estavam contidas em um forno mantido a 160 C.

Soluções de polímero foram preparadas em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) filtrado, contendo 1000 ppm de hidróxi tolueno butilado (BHT). O mesmo solvente foi utilizado como eluente SEC. As soluções de polímero foram preparadas dissolvendo a quantidade desejada de polímero seco no volume adequado de eluente SEC para fornecer concentrações variando de 0,5 a 1,5 mg/mL. As misturas de amostra foram aquecidas a 160°C com agitação contínua por cerca de 2 a 2,5 horas. Solução da amostra será filtrada offline utilizando injeção para GPC com filtro de 2µm usando o Sample Prep Station Polymer Labs SP260.

A eficiência de separação do conjunto de coluna foi calibrada usando uma série de padrões de poliestireno MWD estreito, que reflete o alcance de MW esperado para as amostras e os limites de exclusão do conjunto de coluna. Dezoito padrões de poliestireno individuais, variando de Mp ~580 a 10 milhões, foram usados para gerar a curva de calibração. Os padrões de poliestireno são obtidos de Polymer Laboratories (Amherst, MA). Para garantir a consistência interna, a taxa de fluxo é corrigida para cada execução de calibração para dar uma posição comum de pico para o marcador de taxa de fluxo (considerado como sendo o pico de injeção positivo) antes de determinar o volume de retenção para cada padrão de poliestireno. A posição do pico marcador de fluxo assim atribuído também foi utilizada para corrigir a taxa de fluxo ao analisar amostras; portanto, é uma parte es-

sencial do processo de calibração. A curva de calibração ($\log M_p$ vs volume de retenção) é gerada pela gravação do volume de retenção no pico no sinal DRI para cada padrão PS, e ajustar este conjunto de dados para um polinômio de 2ª ordem. Os pesos moleculares de polietileno equivalente são determinados usando os seguintes coeficientes Mark-Houwink:

5

	k (dL/g)	A
PS	$1,75 \times 10^{-4}$	0,67
PE	$5,79 \times 10^{-4}$	0,695

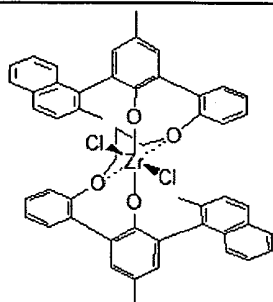
Reologia Dinâmica

Para medições dinâmicas de cisalhamento oscilatório, as resinas foram estabilizadas com 500 ppm de Irganox 1076 e 1500 ppm de Irganox 168. As medições foram realizadas em um reômetro oscilatório (Rheometrics RDS-2, ARES), com placas paralelas com 25 mm de diâmetro em um modo dinâmico sob atmosfera de nitrogênio. Para todos os experimentos, o reômetro estava termicamente estável a 190°C durante pelo menos 30 minutos antes de inserir amostra moldada por compressão de resina para as placas paralelas. Para determinar o comportamento viscoelástico das amostras, varreduras de frequência na faixa de 0,01 a 100 rad/s foram realizadas a 190°C, sob tensão constante. Para determinar a energia de ativação, as varreduras foram realizadas em cinco diferentes temperaturas como descrito aqui.

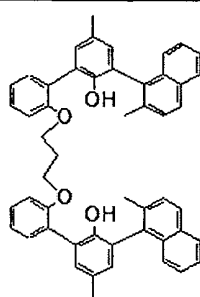
10

15

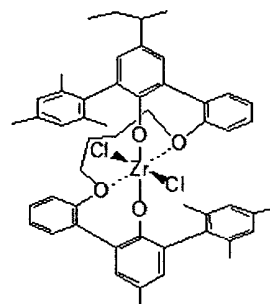
Estruturas de Pré-catalisadores e Ligantes



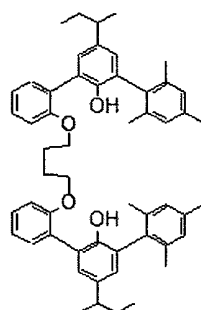
Pré-catal A



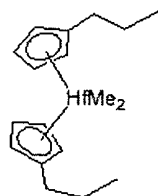
Ligante A



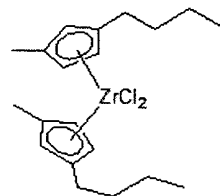
Pré-catal B



Ligante B

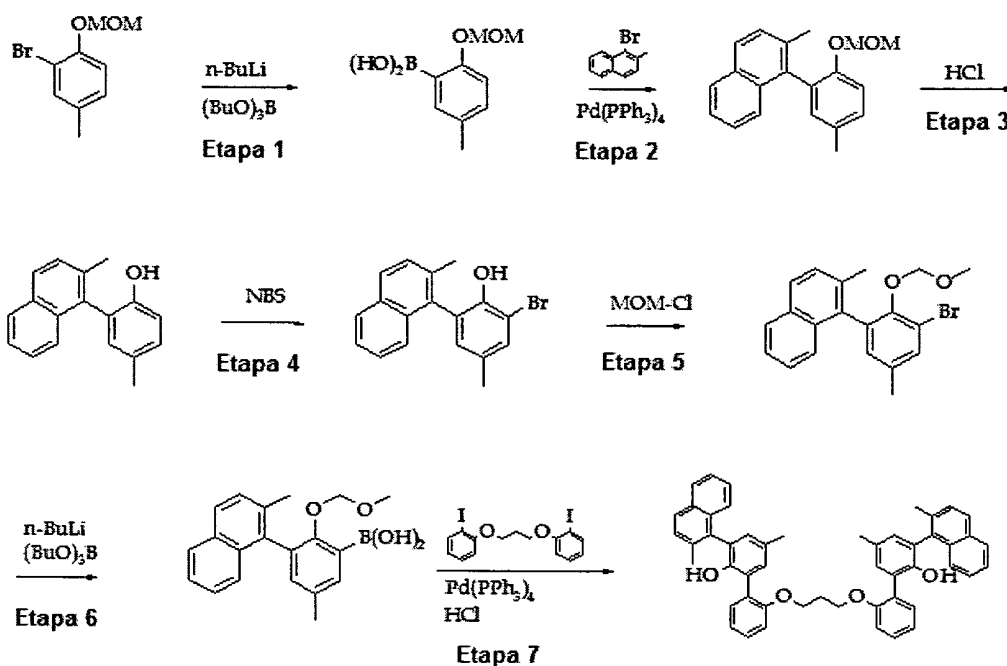


Pré-catal C



Pré-catal D

- Oxigênio anidro livre de solventes foram usados. Trinta por cento em peso de metilaluminoxano (MAO) e $(1\text{-Me}, 3\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foram obtidos de Albemarle Corporation. $(n\text{-PrCP})_2\text{HfCl}_2$ foi obtido de Boulder Scientific. $(n\text{-PrCP})_2\text{HfMe}_2$ pode ser preparado por metilação de $(n\text{-PrCP})_2\text{HfCl}_2$ com metil lítio em tolueno. Ligante B foi obtido de Symyx Technologies. $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)$ foi preparado pela reação de ZrBnz_4 e ZrCl_4 em éter etílico. O catalisador suportado comparativo $(1\text{-Me}, 3\text{-Bu Cp})_2\text{ZrCl}_2$ é um catalisador comercial (HP100) obtido de Univation Technologies.

Exemplo 1: Preparação de Ligante A

- ETAPA 1:** Uma solução de 30g (0.13 mol, 1eq) de composto bromo metil O-MOM- em 300 ml de tetraidrofurano seco foi resfriada a -76°C . 53 ml de n-butil lítio (1.2eq, 0,155 mol) foi adicionado de forma que a temperatura não subir além de -70°C . A mistura resultante foi agitada por mais 4 horas a -78°C . 53ml (0.18 mol, 1.4eq) de borato de n-butila foi então adicionado à massa de reação mantendo a temperatura de -76°C para -70°C . Agitação foi, então, continuou por mais cinco horas depois que a massa de reação foi resfriada bruscamente com 150 ml de água. Esta foi agitada por outras 10h.
- 5
- 10 A camada orgânica e a fase aquosa foram separadas. A camada aquosa foi lavada com éter de petróleo e a camada orgânica foi lavada com 10% da solução de hidróxido de sódio. A camada aquosa e a camada de hidróxido de sódio foram então combinadas e acidificadas usando solução de HCl concentrada a 505. Um sólido branco foi obtido e foi filtrado e seco sob vácuo. Rendimento = 20g.

ETAPA 2: 15g (0.067 mol, 1eq) de 1-Bromo-2-metil naftaleno, 0,4 g (5% em mol) de tetrakis paládio, 16g (0.081 mol, 1.2eq) de ácido Borônico -O-MOM, 29g de solução a 2M de carbonato de sódio e 150 ml de tolueno foram tomados em um frasco de RB e aquecidos a 120°C . Após 16 horas, a massa

de reação foi diluída com acetato de etila e as duas camadas foram separadas. A camada orgânica resultante foi lavada com água, seguida de salmoura. Esta foi então seca sobre sulfato de sódio, filtrada e concentrada. O bruto obtido (25g) foi então levado para etapa adicional sem qualquer purificação.

5 ETAPA 3: Os 25g de material bruto obtido na etapa 2 foram agitados com 240 ml de solução de HCl em metanol em TA por 16 horas. A massa de reação foi então diluída com excesso de acetato de etila. A camada orgânica foi lavada com água, seguida de salmoura. Esta foi então seca sobre sulfato de sódio, filtrada e concentrada. O bruto obtido foi então purificado por cromatografia em coluna usando 1% de acetato de etila em éter de petróleo. Rendimento = 11,8g.

10 ETAPA 4: 11.8g (0,047 mol, 1eq) de metilnaftil fenol obtido a partir da etapa anterior e 7 ml (0.047 mol, 1eq) de trietil amina foram tomados em 110 ml de diclorometano seco e bem agitado. Uma solução de 13g (0.007 mol, 1.5eq) de N-bromo succinimida em 300 ml de diclorometano seco foi adicionado por um período de 30 min. A massa de reação foi então agitada por 24 horas, após o que foi resfriada bruscamente com HCl a 1.5N. A camada orgânica foi separada e lavada com água e salmoura. Ela foi, então, seca sobre sulfato de sódio e concentrada. O bruto obtido (17g) foi então levado para etapa adicional sem qualquer purificação como estava puro o suficiente. (98%).

15 ETAPA 5: A uma solução de 17g (0.052 mol, 1eq) do composto de bromo fenol e 43 ml (0.26 mol, 5eq) de diisopropil etil amina em 170 ml de diclorometano seco, 16 ml (0.208 mol, 4eq) de cloreto de MOM foram adicionados em gotas. A massa resultante foi agitada a TA por 16 horas. A massa de reação foi diluída com solução de HCl a 1.5N. A camada orgânica foi separada e lavada com água e salmoura. Em seguida, foi seca sobre sulfato de sódio e concentrada. O bruto obtido foi purificado por cromatografia em coluna utilizando éter de petróleo e acetato de etila como eluente, que foi 99% puro por HPLC. Este foi levado para a etapa adicional. Rendimento = 12g.

20 ETAPA 6: Uma solução de 12g (0.0323 mol, 1eq) do composto bromo O-MOM- em 120 ml de tetraidrofurano seco foi resfriada a -76°C. A etes 13.5 ml de n-butil lítio (1.2eq, 0.034 mol) foi adicionado de forma que a temperatu-

ra não subiu além de -70°C . A mistura resultante foi agitada por mais 1 hora a -78°C . 13 ml (0.045 mol, 1.4 eq) de borato de n-butil foram então adicionados à massa de reação mantendo a temperatura de -76°C a -70°C . A massa de reação foi então resfriada bruscamente com 50 ml de água e a extração foi realizada em acetato de etila. Esta foi seca sobre sulfato de sódio, filtrada e concentrada. O bruto (11g) obtido foi tomado junto com 3.7g (10% em mol) de tetrakis paládio, 3,8 g (0.008 mol) de éter de iodo C3 (preparado a partir de 2-iodofenol e 1,2-dibromopropano), 27g (0.258 mol, 8eq) de solução de carbonato de sódio a 2M e 120 ml de tolueno, em um balão de RB e aquecido a 120°C . Após 16 horas, a massa de reação foi diluída com acetato de etila e as duas camadas foram separadas. A camada orgânica resultante foi lavada com água, seguida de salmoura. Esta foi então seca sobre sulfato de sódio, filtrada e concentrada. O bruto obtido (17g) foi então levado para a etapa adicional sem qualquer purificação.

ETAPA 7: Os 17g de material bruto obtidos na etapa 6 foram agitados junto com 170 ml de solução de HCl em metanol e 3 ml de diclorometano a TA por 16 horas. A massa de reação foi então diluída com excesso de acetato de etila. A camada orgânica foi lavada com água, seguida de salmoura. Esta foi então seca sobre sulfato de sódio, filtrada e concentrada. O bruto obtido foi então purificado por cromatografia em coluna com 1% de acetato de etila em éter de petróleo. Duas frações foram coletadas e analisadas por HPLC, RMN e LCMS. A primeira fração foi 4g e consistiu em dois isômeros que foram confirmados por RMN, LCMS e HPLC. A segunda fração (550mg), também consistiu em dois isômeros que foram confirmados por RMN e LCMS.

Exemplo 2: Preparação de Pré-catalisador A

A uma solução consistindo em ligante A (2,750 g, 3,814 mmoles) em aproximadamente 80 ml de tolueno foi adicionada uma solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})$ (1,603 grama) em 20 ml de tolueno. Um adicional de 20 ml de solvente foi adicionado à mistura. Após agitar a mistura em temperatura ambiente por uma hora, a reação foi aquecida a 80°C por 2 horas. Aproximadamente 70% do solvente foi removido, e pentano acrescentado para induzir a precipitação adicional do produto. A mistura foi refrigerada. Os sólidos

dos coletados por filtração e lavados com pentano mínimo.

Exemplo 3: Preparação de Pré-catalisador B

Uma solução de $Zr(CH_2Ph)_2Cl_2(Et_2O)_{1,2}$ (58,7 mg, 0,1355 mmol) em tolueno (8 mL) foi adicionada a uma solução quente (120°C) do ligante B (100 mg, 0,129 mmol) em tolueno (32 mL) durante um período de cinco minutos enquanto era agitada. Após 15 min, a reação foi refrigerada e a maior parte do solvente removida. Quando restou 1-2 mL, a solução foi colocada em cerca de 15 mL de pentano. Os solventes foram reduzidos a cerca de 1/2 do volume original. A suspensão foi decantada e os sólidos secos. Rendimento 39 mg.

Exemplo 4: Preparação de Metil Aluminoxano Suportado em Sílica (SMAO)

Em um procedimento típico, sílica (741 g) Crosfield ES757, desidratada a 600°C, foi adicionada a uma mistura agitada (agitador de sobrecarga mecânico cônico) de tolueno (2 L) e 30% em peso de solução de metil aluminoxano em tolueno (874 g, 4,52 mol). A sílica foi recolhida com tolueno (200 mL), em seguida, a mistura foi aquecida a 90°C por 3 h. Depois, voláteis foram removidos pela aplicação de vácuo e calor ameno (40°C) durante a noite e depois o sólido foi permitido resfriar à temperatura ambiente.

Exemplos 5 a 21: Preparações Catalisadoras Suportadas

Uma solução pré-catalisadora (PC) e tolueno, foi adicionada a uma taxa de ca. 0,5 mL/min a um SMAO de pasta fluida e pentano (quantidades providas na Tabela 2 abaixo), agitada com um agitador de overhead. Após agitação por > 30 min, a mistura foi filtrada e seca em vácuo.

Tabela 2: Preparações Catalisadoras Suportadas

Nº Exemplo	PC 1	Massa de PC 1 (mg)	PC 2	Massa de PC 2 (g)	SMAO (g)	Tolueno (mL)	Pentano (mL)	% em mol PC 1
5	A	1,4	D	1,3044	80,03	60	450	0,05
6	A	2,6	D	1,3	80,02	60	450	0,1
7	A	1,3	D	0,6469	40,01	30	375	0,1
8	B	6,7	D	0,647	40	30	375	0,48
9-Comparativo			D	0,8136	50,06	40	450	0
10	B	1,9	D	0,8133	50,07	30	375	0,11

Nº Exemplo	PC 1	Massa de PC 1 (mg)	PC 2	Massa de PC 2 (g)	SMAO (g)	Tolueno (mL)	Pentano (mL)	% em mol PC 1
11	A	1,5	D	0,8166	50	40	450	0,09
12	A	7,8	D	0,811	50	30	375	0,47
13	B	7,1	D	0,8113	50	30	375	0,4
14-Comparativo			D	0,814	50	40	450	0
15	B	1,4	D	0,5877	40,1	30	375	0,11
16	A	1,7	D	0,8127	50,02	40	450	0,1
17-Comparativo			C	0,7941	50	20	300	0
18	A	1,3	C	0,6337	39,99	50	450	0,1
19	A	3,3	C	0,6339	39,95	65,4	450	0,25
20	A	6,6	C	0,6363	39,9	90,8	450	0,5

Exemplos 22-42: Teste de Polimerização em um Reator de Leito fluidizado Contínuo

Estes catalisadores foram testados em um reator contínuo de fase gasosa de leito fluidizado com um diâmetro nominal do reator de 14", um peso de leito médio de cerca de 1.900 g, velocidade do gás de cerca de 1,6 ft/s, taxa de produção de cerca de 500 g/h. O reator foi operado em uma temperatura de 79.4°C, uma pressão de 300 psig. Uma composição de etileno, hidrogênio, e 1-hexeno é indicada na Tabela 3 abaixo; o equilíbrio sendo o nitrogênio

10 Tabela 3: Resumo de Condições de Polimerização

Exemplo	Catalisador do Exemplo	H2 conc. (molppm)	Comonômero conc. (mol%)	C2 conc. (mol%)	Temp de Residência (h)
21-comparativo	HP100	251	1,083	35,0	3,8
22	5	246	1,109	35,0	4,2
23	6	244	1,097	35,0	3,6
24-comparativo	HP100	123	0,619	34,7	4,0
25-comparativo	HP100	89	0,618	35,0	4,7
26	7	85	0,627	35,0	3,7
27	8	94	0,725	35,1	4,3

Exemplo	Catalisador do Exemplo	H2 conc. (molppm)	Comonômero conc. (mol%)	C2 conc. (mol%)	Temp de Residência (h)
28	8	90	0,679	34,7	3,8
29-comparativo	9	91	0,342	35,2	5,0
30	10	99	0,312	35,1	5,7
31	11	97	0,291	35,0	3,7
32	12	103	0,282	35,0	4,0
33	13	102	0,320	35,0	4,2
34-comparativo	14 e 9	85	0,179	35,0	4,2
35	15 e 10	84	0,171	35,0	3,3
36	16 e 11	82	0,178	35,0	3,3
37	13	86	0,197	35,0	5,0
38-comparativo	HP100	84	0,057	35,0	6,0
39-comparativo	17	115	0,019	35,0	4,1
40	18	115	0,003	35,0	4,0
41	19	117	0,009	35,0	4,3
42	20	114	0,003	35,0	4,4

Exemplo 43: Avaliação de Catalisador/produção de polímeros em LGPR

Os catalisadores de teste foram avaliados em um reator de fase gasosa de execução contínua R125 (LGPR). O reator foi alinhado com catalisador HP100 padrão em condições utilizadas para fazer 1,2 MI, densidade de 0,917 (condição LGPR 51-2006). O produto foi coletado e o reator foi transferido para cada um dos outros catalisadores.

Copolímeros de Etileno/1-hexeno foram produzidos de acordo com o procedimento a seguir. A composição do catalisador foi injetada seca em um reator de polimerização de fase gasosa de leito fluidizado. Mais particularmente, a polimerização foi realizada em um reator de fase gasosa de leito fluidizado de 152,4 milímetros de diâmetro operando com cerca de 2068 kPa de pressão total. O peso do leito do reator foi de aproximadamente 2 kg. Gás de fluidização foi passado através do leito a uma velocidade de aproximadamente 0,6 m por segundo. O gás de fluidização que sai do leito entra em uma zona de desgaseificação de resina localizada na porção superior do

reator. O gás de fluidização em seguida entra em um ciclo de reciclagem e passa por um compressor de gás de ciclo e trocador de calor de água refrigerada. A temperatura da água do lado do envólucro foi ajustada para manter a temperatura do reator, conforme especificado nas Tabelas 4-8. Etileno, hidrogênio, 1-hexeno e nitrogênio foram alimentados para o circuito de gás de ciclo logo acima do compressor em quantidades suficientes para manter as concentrações de gás desejadas conforme especificado nas Tabelas 4-8. As concentrações dos gases foram medidas por um analisador de fração de vapor on-line. O produto (partículas de polietileno) foi continuamente retirado do reator em modo de batelada para um vaso de purga antes de ser transferido para uma caixa de produto. Catalisador residual e ativador na resina foi desativado no tambor do produto com uma purga de nitrogênio molhada. O catalisador foi alimentado para o leito do reator através de um tubo de injeção de aço inoxidável em uma taxa suficiente para manter a taxa de produção do polímero desejado. "Razão de fluxo C_6/C_2 ("FR")" é a razão da libra de alimentação de comonômero de 1-hexeno para os quilos de alimentação de etileno para o reator, enquanto que o razão C_6/C_2 é a razão entre a concentração de gás de 1 mol de 1-hexeno no gás de ciclo para a concentração de gás de moles de etileno no gás de ciclo. A razão C_6/C_2 é obtida a partir de um analisador de fração de vapor de gás de ciclo, enquanto a razão de fluxo C_6/C_2 vem de alguma medida do fluxo de massa. O gás de ciclo é o gás no reator, e é medido a partir de um intervalo no circuito de recirculação em torno do reator. As razões relatadas nas tabelas a seguir são das concentrações de gás no reator. As amostras são tomadas a cada nove minutos e, assim, as razões C_6/C_2 relatadas são médias de execução. As tabelas 4-8 proveem resumos das condições de execução e das propriedades do produto de exemplos não-limitantes da presente divulgação para resinas com densidade de 0,91-0,95, conforme indicado nas tabelas.

Os valores MI e HLMI valores relatados nas Tabelas 4-8 como "QC, grânulos de reator" foram obtidos a partir de grânulos de polímero que foram isolados do reator de polimerização. Cada resina granular foi seca misturada com 1500 ppm de BHT (2,6-bis(1,1-dimetil-etil)-4-metilfenol). MI e

HLMI foram, então, medidos de acordo com a norma AS[®]-D-1238-E e AS[®]-D-1238-F, respectivamente.

Os valores MI e HLMI relatados nas Tabelas 4-8 como "AS[®], péletes" foram obtidos a partir de resinas compostas. Para compor resinas, 500 ppm Irganox 1076 e 1500 ppm Igrafos 168 (ambos disponíveis de Ciba Chemicals) foram adicionados aos grânulos do reator e mistura extrudada usando uma extrusora de parafuso em rosca Haake de ¾". A temperatura de fusão foi de 210°C. A taxa de saída foi cerca de 3,5 lbs/h. O MI e HLMI dos péletes foram medidos de acordo com a norma AS[®]-D-1238-E e AS[®]-D-1238-F, respectivamente.

Os valores de densidade relatados nas Tabelas 4-8 como "QC, grânulos de reator" foram obtidos a partir de grânulos de polímero que foram isolados do reator de polimerização. Cada resina granular foi seca misturada com 1500 ppm de BHT e placas moldadas por compressão foram produzidas pelo aquecimento dos polímeros em um molde a 179°C e, posteriormente, resfriados a 23°C a uma taxa de 15°C. A pressão de moldagem foi escolhida de tal forma que bolhas de ar são removidas e um resulta de amostras uniformes. A densidade foi então determinada por imersão de espécies de sólidas das placas moldadas por compressão em uma coluna preenchida com líquido de densidade uniformemente gradiente. A densidade gradiente foi em conformidade com a norma AS[®] 1505.

Os valores de densidade relatados nas tabelas 4-8 como "AS[®], péletes" foram obtidos a partir de resinas compostas. Para compor as resinas, 500 ppm de Irganox 1076 e 1500 ppm de Igrafos 168 foram adicionados aos grânulos de reator da mistura extrudada usando uma Haake extrusora ¾". A temperatura de fusão foi de 210°C. A taxa de saída foi cerca de 3,5 lbs/h. A densidade dos péletes foi medida de acordo com a norma AS[®] 1505-03.

Tabela 4A: Resumo de Dados de Processo - densidade de resina 0,91

	HP-100 base	HP-100 + 0,05% Univ8	HP-100 + 0,1% Univ8
Exemplo	21	22	23
Catalisadores do Exemplo	HP100	5	6
DADOS DE PROCESSO			
conc.H2 (molppm)	251	246	244
Fluxo de hidrogênio (sccm)	6,72	6,22	6,88
Conc. comonômero. (mol%)	1,083	1,109	1,097
conc.C2 (mol%)	35,0	35,0	35,0
Comonômero/razão de fluxo C2	0,135	0,135	0,135
Fluxo C2 (g/h)	590	606	624
Razão H2/C2	7,2	7,0	7,0
Comonômero/Razão C2	0,031	0,032	0,031
Pressão Rx. (psig)	300	300	300
Temp do reator (F)	175	175	175
Peso do leito médio (g)	1894	1930	1903
Produção (g/h)	494	462	533
Tempo de residência (h)	3,8	4,2	3,6
Utilização C2 (gC2/gC2 poli)	1,19	1,31	1,17
Velocidade média (ft/s)	1,58	1,57	1,46
Temporização do catalisador (minutes)	15,0	50,0	38,0
Alimentação do catalisador (g/h)	0,694	0,208	0,274
Prod cat. (g/g) - MB(nova=.249)	496	1546	1356
Dados do Produto			
Densidade de massa	0,3565		0,3993
Tempo de fluxo de pó	7,63		7,25
Produção total (gramas)	26978	12717	18669
<i>Número de Bedturnovers</i>	14,2	6,6	9,8
Dados Básicos de Resina (QC)			
MI (grânulos de reator QC)	5,92	5,47	4,51
HLMI (grânulos de reator QC)	112,31		104,81
HLMI/MI (grânulos de reator QC)	18,97		23,24
Densidade (grânulos de reator QC)	0,9115	0,9107	0,9105

Tabela 4B: Resumo de Dados de Resina - densidade de resina 0,91

	HP-100 base	HP-100 + 0.05% Univ8	HP-100 + 0.1% Univ8
Exemplo	21	22	23
Catalisador do Exemplo	HP100	5	6
Dados do produto			
Resina 00270-153	020	030	040
MI (AS [®] , péletes)	5,69	5,31	4,4
HLMI (AS [®] , péletes)	112,70	100,10	83,7
HLMI/MI (AS [®] , péletes)	18,90	18,90	18,8
Densidade (AS [®] , péletes)	0,9124	0,9110	0,9118
Intensidade de fusão (190°C)	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Intensidade de fusão (250°C)	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Índice de Cisalhamento	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Índice de Estiramento	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Ea	Sem dados	Sem dados	Sem dados
GPC-3d	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Mw	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Mw	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Mz	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Mw/Mn	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Mz/Mw	Sem dados	Sem dados	Sem dados

Tabela 5A: Resumo de Dados de Processo - densidade de resina 0,92

	Controle R125	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% U- niv8	0,5% U- niv8	0,5% 7960
Exemplo	24	25		26	27	28
Catalisador do Exemplo	HP100	HP100		7	8	8

	Controle R125	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% U-niv8	0,5% U-niv8	0,5% 7960
DADOS DE PROCESSO						
conc. H2 (molppm)	123	89		85	94	90
Fluxo de hidrogênio (sccm)	4,22	1,75		1,45	1,45	1,45
Conc de comonômero (mol%)	0,619	0,618		0,627	0,725	0,679
conc.C2 (mol%)	34,7	35,0		35,0	35,1	34,7
Comonômero/Razão de fluxo C2	0,088	0,085		0,084	0,084	0,084
Fluxo C2 (g/h)	631	546		647	504	660
Razão H2/C2	3,5	2,5		2,4	2,7	2,6
Comonômer/Razã C2	0,018	0,018		0,018	0,021	0,020
Pressão Rx. (psig)	300	300		300	300	300
Temp do reator (F)	175	175		175	175	175
Peso do leite médio (g)	1946	1852		1834	1824	1937
Produção (g/h)	491	397		497	427	505
Tempo de residência (h)	4,0	4,7		3,7	4,3	3,8
Utilização C2 (gC2/gC2 poli)	1,29	1,37		1,30	1,18	1,31
Velocidade média (ft/s)	1,51	1,53		1,45	1,53	1,52
Temporizador de catalisador (minutos)	17,5	20,0		20,0	14,0	16,0
Alimentação de catalisador (g/h)	0,596	0,521		0,521	0,744	0,651
Produ cat (g/g) - MB(novo=.249)	574	532		665	400	541
Dados de Produto						
Índice de fusão (MI) (grânulos de reator QC)	2,22	1,21		0,69	0,12	0,12
HLMI (grânulos de reator QC)	39,05	21,56		13,40	2,03	n/a
Razão HLMI/MI	17,59	17,82		19,42	16,92	n/a
Densidade Gradiente (grânulos de reator QC)	0,9186	0,9174		0,9176	0,9181	0,9177
Densidade de massa	n/a	0,3718		n/a	0,3980	n/a
Tempo de fluxo do pó	n/a	7,7		7,5	7,3	n/a
Prdução total (gramas)	7853,0	8738,0		10929,0	8536,0	10096,0
Númeor de Bedturnovers	4,0	4,7		6,0	4,7	5,2

	Controle R125	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% Univ8	0,5% Univ8	0,5% 7960
NOTAS	Problema com analisador H2 e controle de fluxo H2				Problemas com alimentador de cat no final da execução.	

Tabela 5B: Resumo de Dados de Resina - densidade de resina 0,92

	Controle R125	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% Univ8	0,5% Univ8	0,5% 7960
Ponto de Dados	050-2006	051-2006		052-2006	054-2006	055-2006
Exemplo	24	25		26	27	28
Catalisador do Exemplo	HP100	HP100		7	8	8
Dados do Produto						
Resina 00270-128	Sem amostra	100				
MI (AS [®] , péletes)		1,33	0,6	0,7	0,1	0,1
HLMI (AS [®] , péletes)		22,17	13,5	14,0	5,5	5,3
HLMI/MI		16,66	22,9	20,2	68,1	57,0
Density (AS [®] , péletes)		0,9171	0,9164	0,9167	0,9172	0,9171
Intensidade de fusão (190°C)		13,10	18,60	15,80	17,10	Muito elevado
Intensidade de fusão (250°C)		6,10	9,60	8,90	10,00	34,90
Índice de cisalhamento		3,40	21,90	8,70	99,70	166,80
Índice de estiramento		1,12	6,80	4,64	8,68	250,78
Ea		Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados
GPC-3d						
Mw		40033	35164	42025	47289	49199
Mw		105638	130295	147701	245554	243126
Mz		189208	720683	864299	1719040	1915233
Mw/Mn		2,64	3,71	3,51	5,19	4,94
Mz/Mw		1,79	5,53	5,85	7,00	7,88

Tabela 6A: Resumo de Dados de Processo - densidade de resina 0,93

	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% Univ8	0,5% Univ8	0,5% 7960
Exemplo	29	30	31	32	33
Catalisador do Exemplo	9	10	11	12	13
Dados de Processo					
conc. H2 (molppm)	91	99	97	103	102
Fluxo de hidrogênio (sccm)	20,09	4,29	3,60	5,14	2,73
Conc de comonômero (mol%)	0,342	0,312	0,291	0,282	0,320
conc.C2 (mol%)	35,2	35,1	35,0	35,0	35,0
Comonômero/Razão de fluxo C2	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035
Fluxo C2 (g/h)	707	602	689	718	711
Razão H2/C2	2,6	2,8	2,8	2,9	2,9
Comonômero/Razão C2	0,010	0,009	0,008	0,008	0,009
Pressão Rx (psig)	300	300	300	300	300
Temp de reator (F)	175	175	175	175	175
Peso de leite médio (g)	1864	1865	1878	1932	1939
Produção (g/h)	375	330	508	487	459
Tempo de residência (h)	5,0	5,7	3,7	4,0	4,2
Utilização C2(gC2/gC2 poli)	1,89	1,82	1,36	1,48	1,55
Velocidade média (ft/s)	1,57	1,58	1,58	1,58	1,58
Temporizador de catalisador (minutos)	28,0	24,4	20,0	23,2	23,0
Alimentação de catalisador (g/h)	0,372	0,426	0,521	0,449	0,453
Prod de cat (g/g) - MB(novo=.249)	703	540	680	756	707
Densidade de massa	0,4018	0,4103	0,4178	0,4298	0,4360
Tempo de fluxo de pó	7,16	7,78	8,10	9,22	9,32
Produção total (gramas)	28274	15410	14385	20990	15082
Número de Bedturnovers	15,2	8,3	7,7	10,9	7,8
Dados Básicos de Resina					
MI (grânulos de reator QC)	1,25	1,1	0,9	0,7	0,1
HIMI (grânulos de reator QC)	22,32	21,8	21,1	19,4	9,0

	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% Univ8	0,5% Univ8	0,5% 7960
HLMI/MI	17,80	19,9	23,2	26,7	100,8
Densidade (grânulos de reator QC)	0,9285	0,9294	0,9305	0,9310	0,9280

Tabela 6B: Resumo de Dados de Resina - densidade de resina 0,93

	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% Univ8	0,5% Univ8	0,5% 7960
Ponto de dados	5-2_2007	5-3_2007	5-4_2007	5-5_2007	5-6_2007
Exemplo	29	30	31	32	33
Catalisador do exemplo	9	10	11	12	13
Resina 00270-136	100	200	300	400	500
MI (AS [®] , péletes)	1,25	1,1	0,9	0,7	0,1
HLMI (AS [®] , péletes)	22,32	21,8	21,1	19,4	9,0
HLMI/MI	17,80	19,9	23,2	26,7	100,8
Density (AS [®] , péletes)	0,9285	0,9294	0,9305	0,9310	0,9280
Intensidade fusão (190°C)	13,10	18,60	15,80	17,10	Muito elevado
Intensidade fusão (250°C)	6,10	9,60	8,90	10,00	34,90
Índice de cisalhamento		21,97	Sem dados	Sem dados	248,23
Índice de estiramento	4,00	4,41	5,42	4,41	14,48
Ea		7,02	Sem dados	Sem dados	5,57
GPC-3d					
Mw	37426	36032	36872	31984	42374
Mw	120938	136675	138060	162940	265891
Mz	683380	1022488	1047292	1285485	2227940
Mw/Mn	3,23	3,79	3,74	5,09	6,27
Mz/Mw	5,65	7,48	7,59	7,89	8,38

Tabela 7A: Resumo de Dados de Processo - densidade de resina 0,94

	HP-100 base	0.1% 7960	0.1% Univ8	0.5% 7960
Exemplo	34	35	36	37
Catalisador do Exemplo	14 e 9	15 e 10	16 e 11	13
DADOS DE PROCESSO				
conc.H2 (molppm)	85	84	82	86
Fluxo de hidrogênio (sccm)	7,37	7,54	6,04	3,97
Conc de comonômero (mol%)	0,179	0,171	0,178	0,197
conc.C2 (mol%)	35,0	35,0	35,0	35,0
Comonômero/Razão de fluxo C2	0,020	0,020	0,020	0,020
Fluxo C2 (g/h)	736	739	635	408
Razão H2/C2	2,4	2,4	2,4	2,5
comonômero/Razão C2	0,005	0,005	0,005	0,006
Pressão Rx (psig)	300	300	300	300
Temp de reator (F)	175	175	175	175
Peso de leite médio (g)	1844	1917	1857	1909
Produção (g/h)	443	588	567	380
Tempo de residência (h)	4,2	3,3	3,3	5,0
Utilização C2 (gC2/gC2 poli)	1,66	1,26	1,12	1,07
Velocidade média (ft/s)	1,48	1,46	1,46	1,46
Temporizador de catalisador (minutos)	18,0	19,0	16,3	22,0
Alimentação de catalisador (g/h)	0,578	0,548	0,641	0,473
Prod de catal (g/g) - MB(novo=.249)	534	748	617	560
Dados de Produto				
Densidade de massa	0,4128	0,4500	0,4353	0,4478
Tempo de fluxo de pó	8,40	9,29	7,41	8,81
Produção total (gramas)	16222	14429	16463	15649
Número de Bedturnovers	8,8	7,5	8,9	8,2
Dadps Básicos de Resina				
MI (grânulos de reator QC)	1,81	1,75	1,45	1,28
HLMI (grânulos de reator	36,19	34,26	30,36	28,25

	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% Univ8	0,5% 7960
QC)				
HLMI/MI	20,03	20,03	20,03	20,03
Densidade (grânulos de reator QC)	0,9354	0,9373	0,9373	0,9377

Tabela 7B: Resumo de Dados de Resina - densidade de resina 0,94

	HP-100 base	0,1% 7960	0,1% Univ8	0,5% 7960
Exemplo	34	35	36	37
Catalisador do exemplo	14 e 9	15 e 10	16 e 11	13
Dados do produto				
MI (AS [®] , péletes)	1,81	1,75	1,45	1,28
HLMI (AS [®] , péletes)	36,19	34,26	30,36	28,25
HLMI/MI	20,03	20,03	20,03	20,03
Densidade (AS [®] , péletes)	0,9381	0,9375	0,9379	0,9378
Intensidade de fusão (190°C)	13,10	18,60	15,80	Muito elevado
Intensidade de fusão (250°C)	6,10	9,60	8,90	34,90
Índice de cisalhamento	5,37	4,63	19,82	80,60
Índice de estiramento	n/a	1,00	4,14	16,64
Ea		Em progresso	Em progresso	Em progresso
GPC-3d				
Mn	26352	29682	27576	28242
Mw	90911	93851	94584	125147
Mz	170268	176178	240151	769345
Mw/Mn	3,45	3,16	3,43	4,43
Mz/Mw	1,87	1,88	2,54	6,15

Tabela 8A: Resumo de Dados de Processo - densidade de resina 0,95

	HP-100 base	VP-100 base	VP-100 + 0,1% Univ8	VP-100 + 0,25% Univ8	VP-100 + 0,5% Univ8
Ponto de dados		303-153	303-154	303-155	303-156
Exemplo	38	39	40	41	42
Catalisador do exemplo	HP100	17	18	19	20

	HP-100 base	VP-100 base	VP-100 + 0,1% Univ8	VP-100 + 0,25% Univ8	VP-100 + 0,5% Univ8
ID de química #	EX-370 STD	HFP/757 base	HfP, 0,001 (U- niv08)ZrCl2	HfP, 0,0025 (U- niv08)ZrCl2	HfP, 0,005 (U- niv08)ZrCl2
Tempo de início	1700	1500	1900	300	2300
Tempo de término do próximo dia	1100 mesmo diay	500	700	1100 mesmo dia	1500
DADOS DE PRO- CESSO					
conc H2 (molppm)	84	115	115	117	114
Fluxo de hidrogênio (sccm)	7,61	3,37	3,32	3,28	3,04
Conc de comonômero (mol%)	0,057	0,019	0,003	0,009	0,003
Conc.C2 (mol%)	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
comonômero/Razão de fluxo C2	0,007	0,003	0,003	0,003	0,003
Fluxo C2 (g/h)	587	647	632	646	608
H2/C2 Ratio	2,4	3,3	3,3	3,3	3,3
Comonômero/razão C2	0,002	0,001	0,00007	0,00027	0,00007
Pressão Rx. (psig)	300	300	300	300	300
Temp de reator (F)	175	175	175	175	175
Peso de Leito Médio (g)	1864	1881	1879	1910	1897
Produção (g/h)	313	457	472	446	432
Tempo de residência (h)	6,0	4,1	4,0	4,3	4,4
Utilização C2 (gC2/gC2 poli)	1,87	1,42	1,34	1,45	1,41
Velocidade media (ft/s)	1,57	1,56	1,56	1,55	1,56
Temporador de cata- lisador (minutos)	15,0	45,0	45,0	45,0	43,0
Alimentação de cata- lisador (g/h)	0,694	0,231	0,231	0,231	0,242
Prod.Cat (g/g) - MB(new=.249)	314	1377	1422	1343	1243
Dados de Produto					
Densidade de massa	0,4200	0,4038	0,4093	0,4057	0,3884
Tempo de fluxo de pó	6,81	7,88	7,34	7,15	6,81

	HP-100 base	VP-100 base	VP-100 + 0,1% Univ8	VP-100 + 0,25% Univ8	VP-100 + 0,5% Univ8
Produção total (gramas)	15531	33596	15131	13092	26301
Número de Bedturnovers	8,3	17,9	8,1	6,9	13,9
Dados Básicos de Resina					
MI	1,32	0,92	0,81	0,37	0,21
HLMI	20,60	18,27	13,96	12,18	9,29
HLMI/MI	15,54	19,86	17,17	32,91	44,24
Densidade	0,9469	0,9467	0,9485	0,9497	0,9488

Tabela 8B: Resumo de Dados de Resina - densidade de resina 0,94

	HP-100 base	VP-100 base	VP-100 + 0.1% U- niv8	VP-100 + 0.25% Univ8	VP-100 + 0.5% Univ8
Dados do Produto					
Resina 00270-157	020	030	040	050	060
MI (AS [®] , péletes)	1,59	1,17	0,97	0,68	0,43
HLMI (AS [®] , péletes)	29,50	19,00	16,80	14,40	10,97
HLMI/MI (AS [®] , péletes)	18,55	16,24	17,32	21,18	25,51
Density (AS [®] , péletes)	0,9505	0,9491	0,9514	0,9503	0,9512

Os presentes inventores constataram que os polímeros produzidos por um sistema catalisador da divulgação compreendendo um componente de catalisador de metalloceno e um componente catalisador de não-metaloceno possui propriedades vantajosas em comparação com polímeros produzidos usando o catalisador de metalloceno sozinho, e em comparação aos polímeros convencionais.

Como usado aqui, "intensidade de fusão" é definida como a força necessária para chamar um extrudado de polímero fundido a uma taxa de 12mm/s² e em uma temperatura de extrusão (190°C e 250°C foram utilizadas aqui), até a ruptura do extrudado desse modo a força é aplicada por assumir rolos. O polímero é extrudado a uma velocidade de 0,33 mm/s através de uma matriz anelar de 2 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento. Os

valores de intensidade de fusão aqui são determinados utilizando um testador Gottfert Rheotens e são relatados em centi-Newtons (NC). Parâmetros adicionais experimentais para a determinação da intensidade de fusão são listados na Tabela 9. Para as medições de intensidade de fusão, as resinas foram estabilizadas com 500 ppm de Irganox 1076 e 1500 ppm de Irgafos168.

Tabela 9: Parâmetros de Teste de Intensidade de Fusão

Aceleração	12 mm/s ²
Temperatura	190,0°C
Diâmetro do pistão	12 mm
Velocidade do pistão	0,4862 mm/s
Diâmetro da matriz	2mm
Comprimento da matriz	30 mm
Taxa de cisalhamento na matriz	70,0 s ⁻¹
Comprimento do filamento	125,0 mm
V _o	17,5 mm/s
V _s	70,8 mm/

A figura 2 mostra a intensidade de fusão de resinas inventivas não limitants 1, 2 e 3, em comparação com várias resinas convencionais tendo baixo MI (BMC-100 não personalizado, BMC-100 adaptado, Borouge FB2230 e EZP 1804). Como visto na figura 2, a intensidade de fusão da resina inventiva 3 é uma ordem de magnitude maior que aquela de polietilenos ramificados de cadeia linear ou longa de MI similar.

É conhecido na técnica que quando um polímero é submetido a extensão uniaxial, a viscosidade extensional dos polímero aumenta com velocidade de deformação. Sabe-se também que a viscosidade extensional uniaxial transitória de um polímero linear pode ser prevista. "Estiramento" ocorre quando um polímero é submetido a extensão uniaxial e a viscosidade extensional transiente aumenta mais do que o que que é previsto a partir da teoria da viscoelasticidade linear. Tal como definido aqui, o índice de estiramento é a razão entre a viscosidade extensional uniaxial transitória observada (η_E^+ observado) para a viscosidade extensional uniaxial transitória previ-

sata (η_E^+ previsto). Índice de estiramento é expresso neste documento como a seguinte razão

$$\eta_E^+ \text{ observado} / \eta_E^+ \text{ previsto}$$

Referindo-se agora à figura 3 é provida a viscosidade extensional de resina inventiva 3 em uma função do tempo. Em condições características de sopro de filme, por exemplo, taxa de deformação de 1 s^{-1} , temperatura de 190°C , e tempo de 4 segundos (isto é, uma deformação de (ϵ) de 4), o índice de estiramento dos polímeros da presente divulgação é um valor superior a 3 em algumas modalidades, um valor superior a 5 em outras modalidades, um valor superior a 8 em ainda outras modalidades, e um valor superior a 10 em ainda outras modalidades.

Ou medições de viscosidade extensional, as resinas foram estabilizadas com 500 ppm de Irganox 1076 e 1500 ppm de Irgafos168. A viscosidade extensional uniaxial transitória foi medida em temperaturas de 150°C e 190°C e diferentes taxas de deformação de $0,1 \text{ s}^{-1}$, $1,0 \text{ s}^{-1}$, e 10 s^{-1} . Por exemplo, a viscosidade extensional uniaxial transitória pode ser medida usando uma Plataforma de Testagem SER-HV-401, que está disponível comercialmente de Xpansion Instruments LLC, Tallmadge, OH, U.S.A.. A plataforma de testagem SER foi usada em um reômetro ARES-LS Rheometrics rotacional, que está disponível de TA Instruments. Inc., Newcastle, DE, U.S.A.. A plataforma de Testagem SER é descrita na patente U.S. 6,578,413, que é aqui incorporada por referência. Uma descrição geral de medições de viscosidade extensional uniaxial transiente é provida, por exemplo, em "Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational flow", The Society of Rheology, Inc. J. Rheol. 47(3), 619-630 (2003); e "Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform", The Society of Rheology, Inc. J. Rheol. 49(3), 585-606 (2005), aqui incorporados por referência.

Dados de reologia extensional de Extensional Sen[®]anat Rheometer (SER) indicam que as resinas inventivas mostram o comportamento de endurecimento de deformação e viscosidades extensionais uniaxiais transitórias extremamente altas (também aqui referidas simplesmente como

"viscosidade extensional"). A figura 3 mostra a viscosidade extensional de resina inventiva 3 como uma função do tempo. A linha de referência na figura 3 é o envelope viscoelástico linear previsto.

5 As resinas inventivas mostram cisalhamento forte. Elas podem ser facilmente extrudadas mas têm viscosidades muito elevadas em baixas taxas de cisalhamento, provendo a intensidade de fusão alta. A figura 4 mostra a as características de cisalhamento de resinas inventivas 1, 2 e 3 comparada com a resina base XCAT-HP. Como pode ser visto na figura 4, as resinas inventivas têm viscosidades semelhantes em altas frequências, mas viscosidades muito maiores em baixas frequências do que a resina de base (cisalhamento). A figura 5 compara resinas inventivas 1, 2 e 3 com resinas convencionais (Borouge FB2230 EZP e 1804), que mostram características de cisalhamento muito altas/fortes. Como pode ser visto na figura 5, as resinas inventivas têm viscosidades semelhantes em altas frequências, mas viscosidades muito maiores em baixas frequências do que as resinas comparativas (resinas comparativas já mostram cisalhamento muito elevado).

10 Na figura 6, os esquemas de Van Gurp-Palmen de resinas inventivas não limitantes 2 e 3 são apresentados em comparação com a resina base HP-100. A figura 7 mostra uma comparação dos esquemas de van Gurp-Palmen de resinas inventivas não limitantes 2 e 3 e duas resinas convencionais (Borouge FB2230 EZP e 1804). EZP1804 exibe a assinatura de um LLDPE de cadeia longa altamente ramificado. Borouge 2230 é um LLDPE comercial bimodal que não tem ramificações de cadeia longa. Ambas as resinas convencionais mostram o comportamento esperado.

25 Exemplo 44: Produtos de Filme

Apesar da alta viscosidade, o material poderia ser facilmente transformado em filme com boa estabilidade de bolha. Filmes soprados foram feitos usando extrusora Haake Rheomex 252P de único parafuso em conexão com uma matriz de filme soprado Brabender. A extrusora foi equipada com um parafuso de medição de 19 mm (0,75 polegadas) que tem uma razão de compressão de 3:01. a razão do diâmetro de parafuso pelo comprimento foi de 20:1. A taxa de saída foi cerca de 3,5 lbs/h. Parâmetros

adicionais de sopro de filme são providos na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de Sopro de Filme

Condições de Sopro de Filme	
Perfil de Temperatura	
Zona 1 (°C)	185
Zona 2 (°C)	185
Zona 3 (°C)	195
Matriz (°C)	200
Temperatura de Fusão(°C)	198
Dados de Processo	
Saída (lb/h)	3,5
Pressão Superior (psi)	343
Pressão de Matriz (psi)	2350
Velocidade de parafuso (rpm)	32
Gauge (mils)	1

As tabelas 11 e 12 proveem algumas propriedades de filmes exemplares não limitantes provenientes de resinas da revelação.

5 **Tabela 11: Propriedades de Filme - Densidade de Resina 0,93**

ID de amostra 00270-136	-011	-012	-021	-022	-031	-032	-041	-042	-051	-052
Material: Filmes de resinas exemplares	29	29	30	30	31	31	32	32	33	33
MI	1,25	1,254	1,10	1,10	0,91	0,91	0,73	0,73	0,09	0,089
HLMI	22,32	22,32	21,84	21,84	21,08	21,08	19,37	19,37	8,975	8,975
MIR	17,8	17,8	19,9	19,9	23,2	23,2	26,7	26,7	100,8	100,8
Densidade	0,928	0,928	0,929	0,929	0,930	0,930	0,931	0,931	0,929	0,929
Propriedades de Filme										
BUR	2,2	3,2	2,2	3,2	2,2	3,2	2,2	3,2	2,2	3
Módulo secante a 1% (psi)										
MD	37695	40501	45924	39999	47090	36373	48140	41123		
TD	48655	46125	49548	54153	57231	52400	59120	49967		

ID de amostra 00270-136	-011	-012	-021	-022	-031	-032	-041	-042	-051	-052
Tração										
<i>Intensidade de fornecimento (psi)</i>										
MD	1847	1870	1946	2054	2061	1999	2109	2090		1,998
TD	2091	2069	2268	2309	2461	2493	2395	2435		
<i>Alongamento @ Fornecimento (%)</i>										
MD	5,2	5,5	5,5	6	5,4	5,3	5,4	5,4		5,7
TD	5,3	5,3	5,6	5	5,9	5,6	4,9	5,1		
<i>Resistência à tração (psi)</i>										
MD	6529	6601	5901	6675	6691	6757	7314	7197		8,678
TD	6518	6579	6446	6840	6499	6637	5855	6837		
<i>Alongamento @ Quebra (%)</i>										
MD	596	628	380	492	454	567	386	462		165
TD	704	715	730	701	738	707	717	675		
Brilho (GU)*										
MD	74	67	62	55	60	51	37	33	18	15
TD	76	67	60	57	60	48	35	30	19	11
Turvação										
	6	12,4	10,5	12,5	9,1	13,1	17,4	24,5	45,3	42,4
Clareza										
	97	96	84,7	86,7	87,2	84,5	70,5	73,3	40,2	35,5
Transmitância										
	92,6	92,6	92,6	92,7	92,6	92,8	92,5	74	91,9	92,2
Turvação interna										
	2,06	2,47	1,74	2,26	1,64	1,61	1,24	1,4	0,81	0,97
Desgaste Elmendorf										
MD (gms)	35,06	56,16	21,84	18,56	19,8	42,28	14,86	24,74		
TD (gms)	634,4	603,52	589,12	551,52	634,08	570,88	718,08	623,84		
MD (gms/mil)	34	57	19	22	19	45	15	27		
TD (gms/mil)	560	579	511	592	548	611	619	675		
Punção										
Carga de Pico (lbs)	10,73	10,76	11,5	8,79	11,36	8,98	10,6	9,43		
Força de Pico/mil (lbs/mil)	8,94	10,06	9,5	9,66	9,62	8,89	9,46	10,14		

Amostra ID 00270	-128-011	-128-021	128-031	-128-041	-128-051	-135-011	-135-021	-135-022
<u>Turvação Interna (%)</u>								
Valor médio (%)	2,62	0,91	0,64	0,76	5,42	1,06	1,08	
<u>Enrugamento (%)</u>								
MD	62	81	87	89	30	47	84	81
TD	6	-9	3	8	19	8	21	14
<u>Brilho</u>								
MD	47	67,7	12,5	19,8	9,4	44,5	42	
TD	46,6	70,1	14,5	16,8	9,6	42,6	37,6	
<u>Turvação (%)</u>								
Valor médio (%)	13,9	6,03	50,5	41,1	66,9	15,0	16,6	

*amostra exaurida e incapaz de obter razão 10/10

5 As frases, a menos que de outra maneira especificado, "consiste essencialmente em" e "consistindo essencialmente em" não excluem a presença de outras etapas, elementos ou materiais, se ou não, especificamente mencionados nesta especificação, assim como tais etapas, elementos, ou materiais não afetam as características básicas e e novas da invenção, adicionalmente, eles não excluem as impurezas tipicamente associadas com os elementos e materiais utilizados.

10 Por razões de brevidade, apenas determinadas faixas são explicitamente divulgadas aqui. No entanto, faixas de qualquer limite mais baixo podem ser combinadas com qualquer limite máximo para recitar uma faixa não explicitamente recitada, bem como, faixas de qualquer limite mais baixo podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior para recitar uma faixa não explicitamente recitada, na mesma forma, as faixas de qualquer limite máximo podem ser combinadas com qualquer outro limite superior para recitar uma faixa não explicitamente citada. Além disso, dentro de uma
15 faixa inclui todos os pontos ou valor individual entre seus pontos finais, em-

bora não explicitamente citados. Assim, cada ponto ou valor individual pode servir como seu próprio limite inferior ou superior combinado com qualquer outro ponto ou valor individual ou qualquer outro limite inferior ou superior, para recitar uma faixa não explicitamente recitada.

5 Todos os documentos de prioridade são aqui totalmente incorpo-
rados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação é
permitida e na medida em que tal divulgação é consisten com a descrição da
presente invenção. Além disso, todos os documentos e referências citadas
10 neste documento, incluindo os procedimentos de testagem, publicações,
patentes, artigos de jornal, etc, são aqui totalmente incorporados por refe-
rência para todas as jurisdições em que tal modalidade é permitida e, na
medida em que tal divulgação é consisten com a descrição da presente in-
venção.

15 Embora a invenção tenha sido descrita com relação a uma série
de modalidades e exemplos, aqueles versados na técnica, tendo o benefício
dessa divulgação, irão apreciar que outras modalidades podem ser concebi-
das, que não se afastem do escopo e do espírito da invenção como aqui re-
velado.

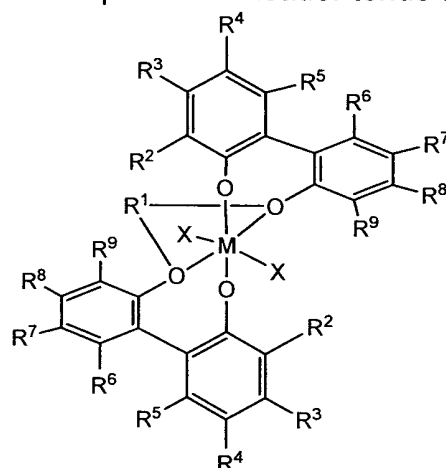
REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalisador, caracterizado pelo fato de que compreende:

um composto catalisador de metalloceno;

5

um segundo composto catalisador tendo a seguinte fórmula I:



Fórmula I

em que

M é selecionado a partir do grupo consistindo em Ti, Zr e Hf, cada R¹ é selecionado independentemente do grupo consistindo em hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hetero-hidrocarbila, alquila, alquila substituída, heteroalquila, alquenila, alquenila substituída, heteroalquenila, alquinila, alquinila substituída, heteroalquinila, alcóxi, arilóxi, hidroxila, alquiltio, alquil tio inferior, ariltio, tióxi, arila, arila substituída, heteroarila, aralquila, aralquileno, alcarila, alcarileno, haleto, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, heteroalquila, heterociclo, heteroarila, grupo contendo heteroátomo, silila, borila, fosfino, fosfina, amino e amina; cada um de R² a R⁹ pode ser selecionado independentemente do grupo consistindo em hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila inferior, hidrocarbila substituída, hetero-hidrocarbila, alquila, alquila inferior, alquila substituída, heteroalquila, alquenila, alquenila inferior, alquenila substituída, heteroalquenila, alquinila, alquinila inferior, alquinila substituída, heteroalquinila, alcóxi, alcóxi inferior, arilóxi, hidroxila, alquiltio, alquil tio inferior, ariltio, tióxi, arila, arila substituída, heteroarila, aralquila, aralquileno, alcarila, alcarileno, haleto, haloalquila, haloalquenila, haloalquinila, heteroalquila, he-

10

15

20

terociclo, heteroarila, grupo contendo heteroátomo, silila, borila, fosfino, fosfina, amino e amina; em que X é pelo menos um grupo de partida e, opcionalmente, um cocatalisador; e

um terceiro composto catalisador, o terceiro composto catalisador sendo um átomo do grupo 15 e compostos catalisadores contendo metal.

2. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto catalisador de metalloceno tem uma fórmula selecionada a partir do grupo consistindo em $Cp^A Cp^B M' X'_n$, $Cp^A(A) Cp^B M' X'_n$, $Cp^A(A) Q M' X'_n$ e $Cp^A M' Q_q X'_n$, em que Cp^A e Cp^B podem ser cada um independentemente selecionados do grupo consistindo em ligantes de ciclopentadienila e ligantes de isolobal para ciclopentadienila, um ou ambos Cp^A e Cp^B podem conter heteroátomos, e um ou outro ou ambos Cp^A e Cp^B podem ser substituídos por um ou mais grupos R, em que M' é selecionado a partir do grupo consistindo em átomos dos Grupos 3 até 12 e átomos do grupo lantanídeo, em que X' pode ser qualquer grupo de saída, em que n é 0 ou um número inteiro de 1-4, em que A é selecionado a partir do grupo consistindo em alquilas divalentes, alquilas substituídas divalentes, heteroalquilas divalentes, alquenilas divalentes, alquenilas substituídas divalentes, heteroalquenilas divalentes, alquinilas divalentes, alquinilas substituídas divalentes, heteroalquinilas divalentes, alcóxis divalentes, arilóxis divalentes, alquiltios divalentes, ariltios divalentes, arilas divalentes, arilas substituídas divalentes, heteroarilas divalentes, aralquilas divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilas divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilas divalentes, haloalquenilas divalentes, haloalquinilas divalentes, heteroalquilas divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilas divalentes, grupos contendo heteroátomo divalente, hidrocarbilas divalentes, hidrocarbilas substituídas divalentes, hetero-hidrocarbilas divalentes, sililas divalentes, borilas divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes; em que R é selecionado a partir do grupo consistindo em alquilas, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, arilóxis, alquiltios, ariltios, arilas, arilas substituídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, haloalquilas, haloalqueni-

las, haloalquilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomos, hidrocarbilas, hidrocarbilas substituídas, hetero-hidrocarbilas, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, amino, aminas, éteres, tioéteres, em que Q é selecionado a partir do grupo consistindo em ligantes contendo heteroátomo, ROO⁻, RO⁻, R(O)⁻, -NR⁻, -CR₂⁻, -S⁻, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂, -H, e grupos arila substituídos e não-substituídos; e em que q é selecionado de 0 a 3.

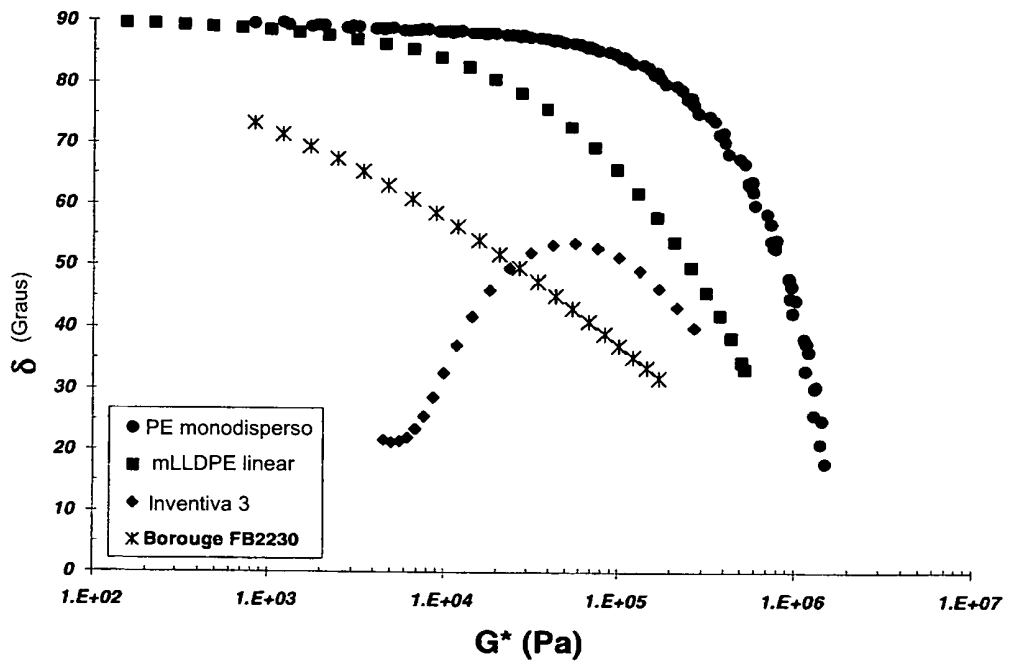
3. Sistema catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o segundo composto catalisador está presente em uma quantidade em uma faixa de cerca de 0,001 a cerca de 5,0 % em mol em relação ao dito metaloceno.

4. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o composto catalisador de metaloceno é selecionado a partir do grupo consistindo em (Pentametilciclopentadienil)(propil ciclopentadienil)ZrX'₂, (Tetrametilciclopentadienil)(propil ciclopentadienil)ZrX'₂, (Pentametilciclopentadienil)(butil ciclopentadienil)ZrX'₂, (Tetrametilciclopentadienil)(butil ciclopentadienil)ZrX'₂, Me₂Si(Indenil)₂ZrX'₂, Me₂Si(Tetra-hidroindenil)₂ZrX'₂, (n-propil ciclopentadienil)₂ZrX'₂, (n-propil ciclopentadienil)₂HfX'₂, (n-butil ciclopentadienil)₂ZrX'₂, (n-butil ciclopentadienil)₂HfX'₂, (1-Metil, 3-Butil ciclopentadienil)₂ZrX'₂, HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃Fenil))₂ZrX'₂, HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅Fenil))₂ZrX'₂, (1-Me, 3-Bu-ciclopentadienil)₂ZrCl₂, (Propil ciclopentadienil)(Tetrametilciclopentadienil)HfCl₂, (Butil ciclopentadienil)₂ZrCl₂, (Propil ciclopentadienil)₂ZrCl₂, (Butil ciclopentadienil)₂HfCl₂, (Propil ciclopentadienil)₂HfCl₂, e quaisquer combinações dos mesmos.

5. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que, para o segundo composto catalisador, o M é selecionado a partir do grupo consistindo em Ti, Zr e Hf; cada R² é selecionado a partir do grupo consistindo em alquilas, arilas e heteroarilas; cada R⁴ é selecionado a partir do grupo consistindo em H, alquilas e arilas; e X é selecionado a partir do grupo consistindo em F, Cl, Br, I, Me, Bnz, CH₂SiMe₃ e C₁ a C₅ alquilas ou alquenilas.

6. Sistema catalisador de acordo com qualquer uma das reivin-

FIG. 1



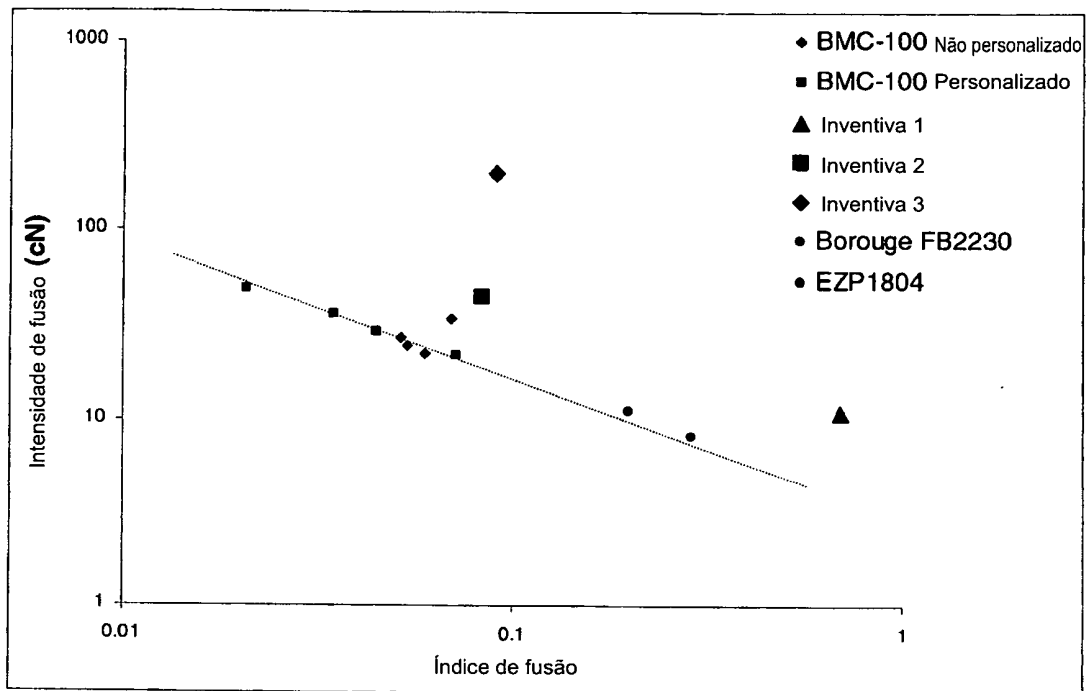
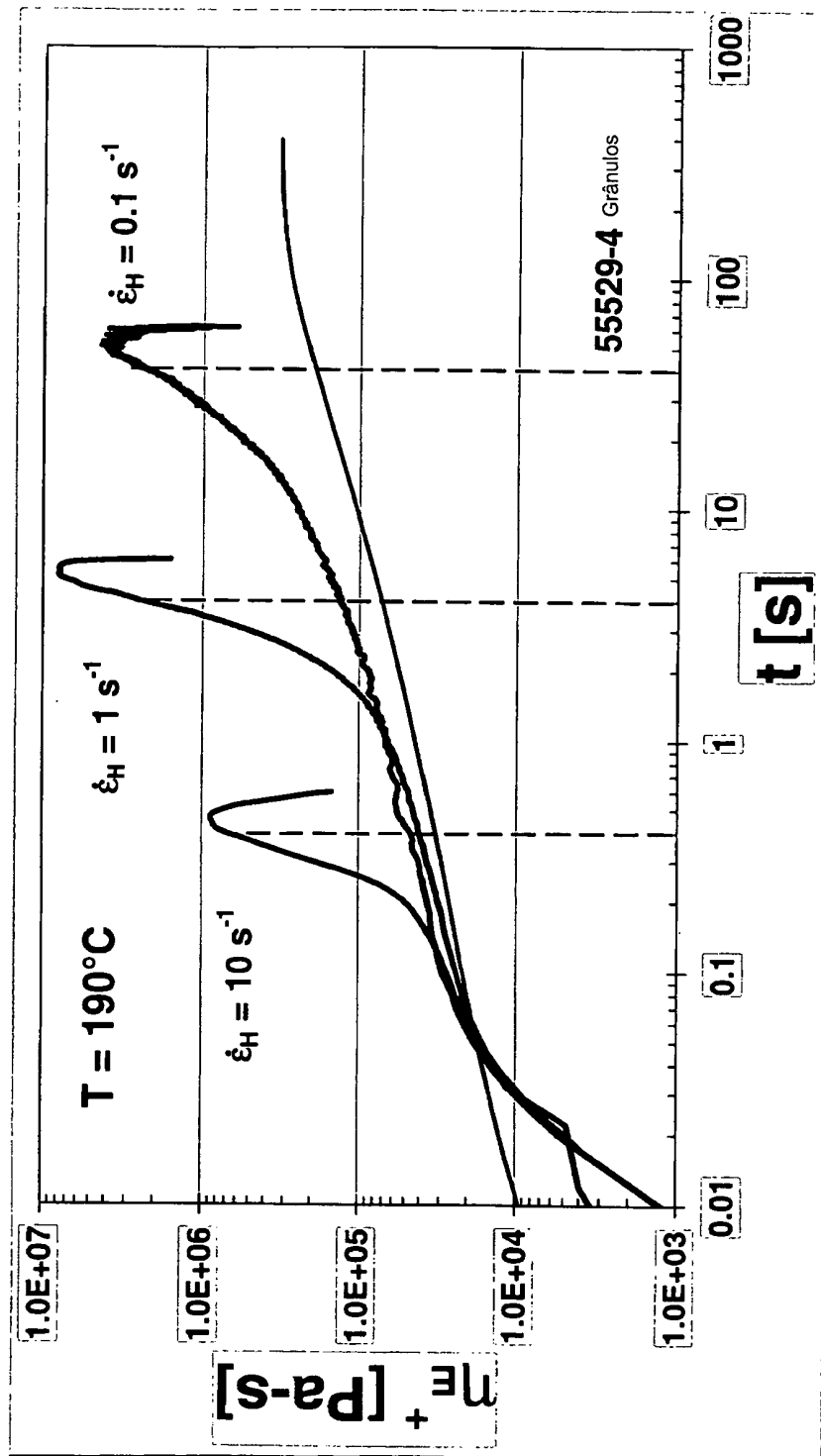


FIG. 2

FIG. 3



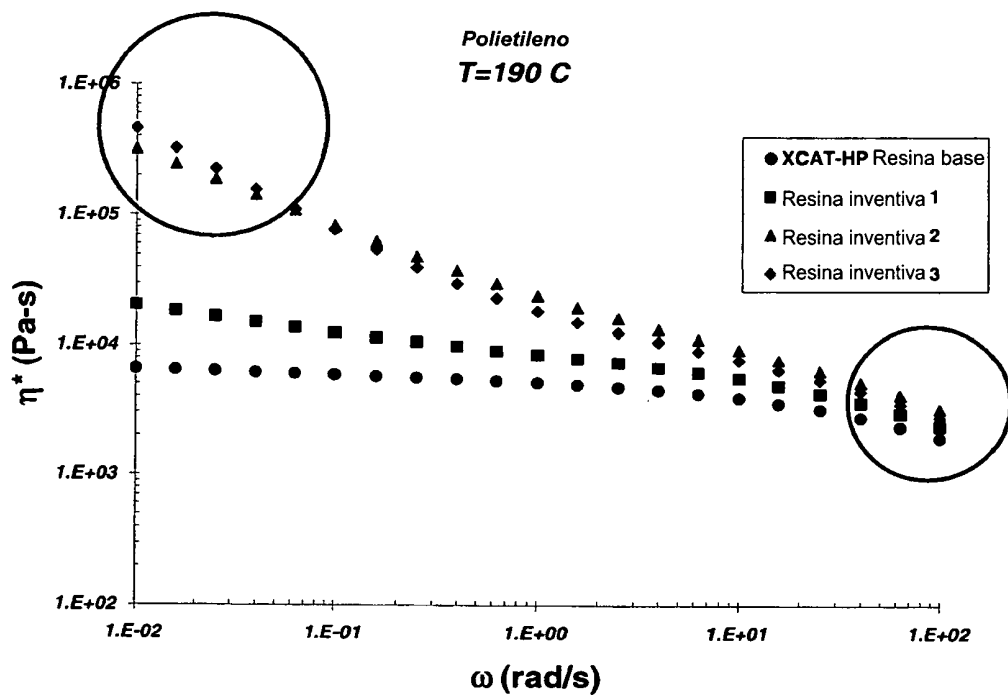


FIG. 4

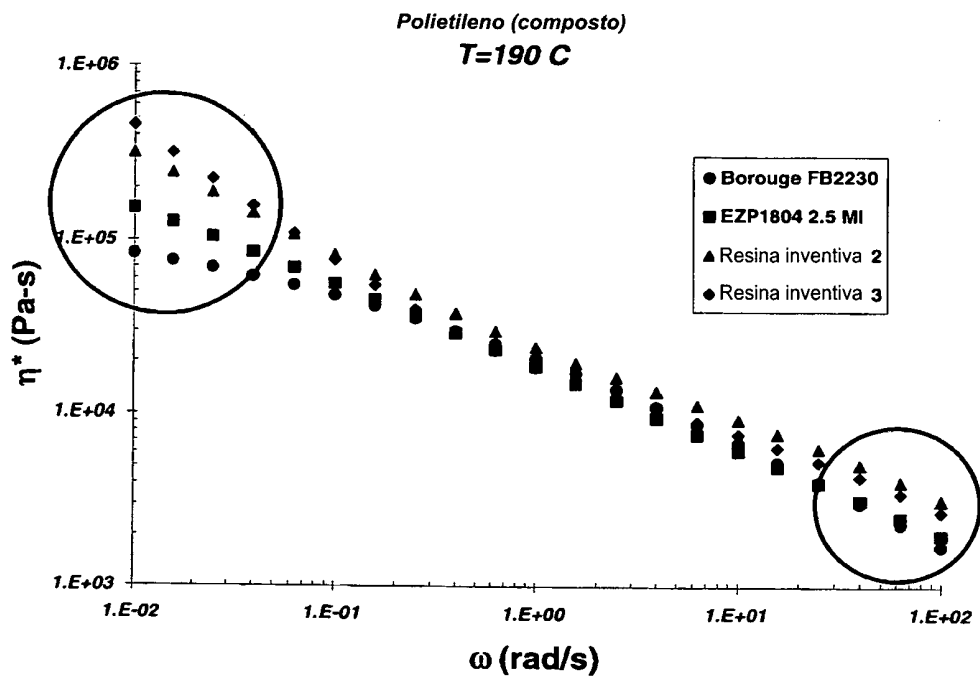
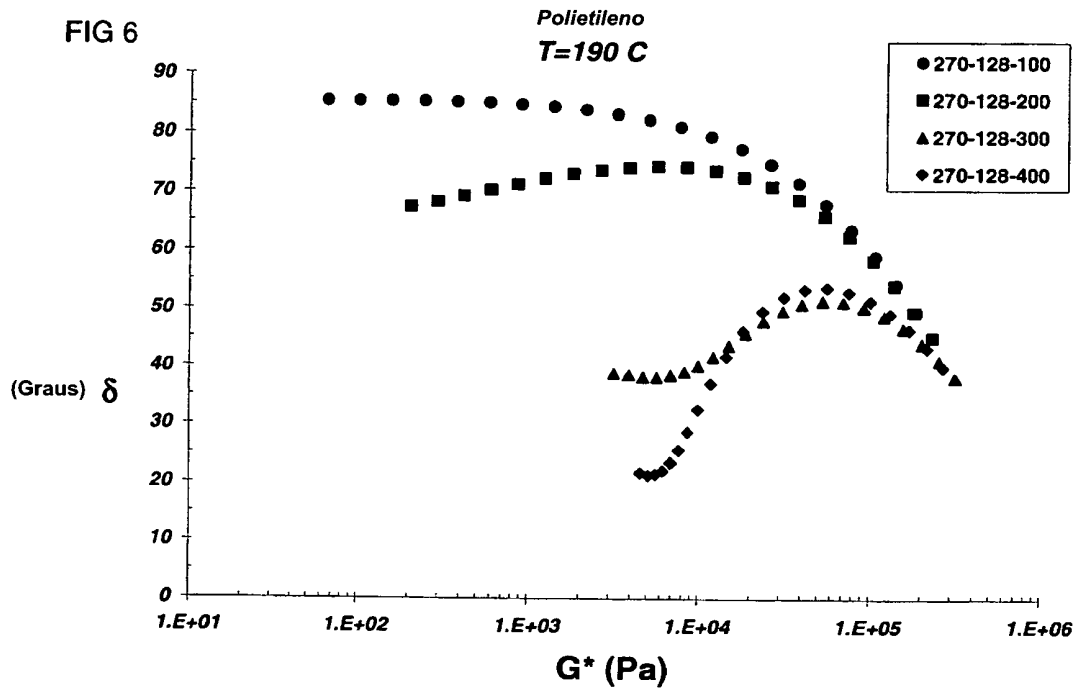


FIG. 5



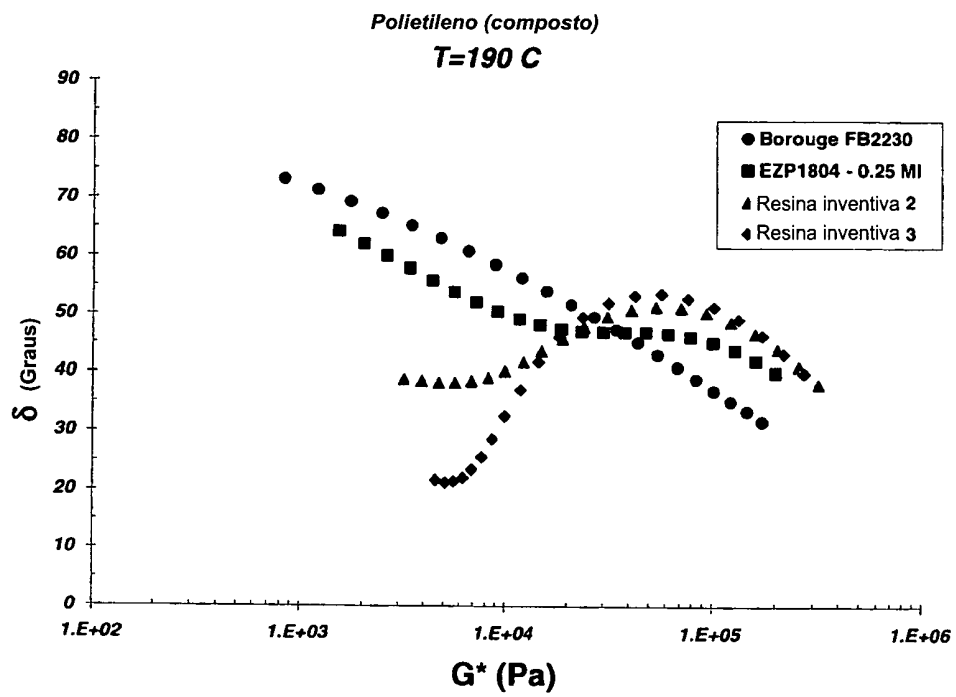


FIG 7

RESUMO

Patente de Invenção: **"SISTEMA CATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO E MÉTODO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA"**.

5 Sistemas catalisadores de polimerização incluindo três ou mais compostos catalisadores são providos. Métodos para a polimerização de olefina incluindo os sistemas catalisadores acima mencionados são também providos.