



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0415515-7

Patente de Invenção

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

(21) Número do Depósito : PI 0415515-7

(22) Data do Depósito : 30/09/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 06/05/2005

(51) Classificação Internacional : C08F 2/00; C08F 10/00; C08F 110/02; C08F 210/16

(30) Prioridade Unionista : 17/10/2003 US 60/512,502; 17/10/2003 US 60/512,355

(54) Título : Métodos para calcular um valor-alvo de indicador conducente para controlar um reator de polimerização

(73) Titular : UNIVATION TECHNOLOGIES LLC, Sociedade Norte-Americana. Endereço: 5555 San Felipe, suite 1950-Houston, Texas 77056, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : DAVID J. SANDELL. Endereço: 4690 Reagan Street, Beaumont - TX 77706-7466, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; MARJORIE E. MCBRIDE. Endereço: 6385 Ivanhoe, Beaumont - TX 77706, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; FRED D. EHRMAN. Endereço: 14226 Ridgewood Lake Court, Houston, TX 77062, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 18/11/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 18 de Novembro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODOS PARA CALCULAR UM VALOR-ALVO DE INDICADOR CONDUCENTE PARA CONTROLAR UM REATOR DE POLIMERIZAÇÃO"**.

CAMPO TÉCNICO DA INVENÇÃO

5 As modalidades da presente invenção fornecem métodos para monitorar e controlar rapidamente as reações de polimerização. Os métodos utilizam funções matemáticas derivadas dos dados do processo do reator, sendo as funções matemáticas descritas como "Indicadores Conducentes" (LI).

10 **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Tentativas para controlar processos contínuos dinâmicos, incluindo processos de produção de poliolefinas, têm sido uma meta permanente da indústria de processamento.

15 Os processo em fase gasosa para a homopolimerização e copolimerização de monômeros, especialmente monômeros olefínicos, são bem conhecidos nessas técnicas. Tais processos podem ser conduzidos, por exemplo, introduzindo o monômero ou monômeros gasosos dentro de um leito sob agitação e/ou fluidizado de partículas de resina e catalisador.

20 Na polimerização de olefinas em leito fluidizado, a polimerização é conduzida em um reator de leito fluidizado, onde um leito de partículas poliméricas é mantido em um estado fluidizado por meio de uma corrente de gás ascendente que inclui monômero gasoso reativo. A polimerização de olefinas em um reator de leito agitado difere da polimerização em um reator de leito fluidizado pela ação de um agitador mecânico dentro da zona de reação, que contribui para a fluidização do leito. Como aqui utilizado, o termo
25 "leito fluidizado" inclui também processos e reatores de leito agitado.

30 A partida de um reator de leito fluidizado utiliza um leito de partículas poliméricas pré-formadas. Durante o curso da polimerização, polímero fresco é gerado pela polimerização catalítica do monômero, e o produto polimérico é retirado para manter o leito em volume constante. Um processo industrialmente preferido emprega uma grade de fluidização para distribuir o gás fluidizante para o leito, e também para atuar como um suporte para o

leito quando o suprimento de gás é cortado. O polímero produzido é retirado genericamente do reator por intermédio de um ou mais tubos de descarga colocados na parte inferior do reator, perto da grade de fluidização. O leito fluidizado inclui um leito de partículas poliméricas em crescimento, partículas
5 do produto polimérico e partículas de catalisador. Esta mistura de reação é mantida em uma condição fluidizada pelo fluxo contínuo ascendente a partir da base do reator de um gás fluidizante que inclui gás de reciclagem retirado pelo topo do reator, junto com monômero de reposição adicionado. O gás fluidizante entra no fundo do reator e é passado através de uma grade de
10 fluidização, para cima através do leito fluidizado.

Uma variedade de processos de polimerização em fase gasosa é conhecida. Por exemplo, a corrente de reciclagem pode ser resfriada até uma temperatura abaixo do ponto de orvalho, o que resulta na condensação de uma parte da corrente de reciclagem, como descrito nas patentes US nºs
15 4.543.399 e 4.588.790. Esta introdução intencional de um líquido para dentro da corrente de reciclagem durante o processo é referida genericamente como uma operação em "modo condensado".

Detalhes adicionais sobre reatores de leito fluidizado e sua operação estão descritos, por exemplo, nas patentes US nºs 4.243.619,
20 4.543.399, 5.352.749, 5.436.304, 5.405.922, 5.462.999, e 6.218.484, cujos teores são aqui incorporados como referência.

Por exemplo, a patente nº US 5.525.678 sugere um catalisador que inclui um metaloceno de zircônio que produz um polímero com peso molecular relativamente baixo e com um alto teor de comonômero, e um não-
25 metaloceno de titânio que produz um polímero com peso molecular relativamente alto e com baixo teor de comonômero. Tipicamente, o etileno é o monômero principal, e pequenas quantidades de hexeno ou outras alfa-olefinas são adicionadas para baixar a densidade do polietileno. O catalisador de zircônio incorpora a maior parte do comonômero e do hidrogênio, de tal modo que, em um exemplo típico, cerca de 85% do hexeno e 92% do hidrogênio
30 fiquem no polímero de baixo peso molecular. Adiciona-se água para controlar o peso molecular global, controlando a atividade do catalisador de zir-

cônio.

Quando se polimeriza com dois ou mais catalisadores, é desejável monitorar e controlar a contribuição relativa de cada catalisador para o produto polimérico, de tal modo que as condições da polimerização sejam ajustadas para obter as propriedades desejadas do polímero. As propriedades do polímero produzido no reator são afetadas por uma série de parâmetros operacionais, tais como a temperatura da reação, razões dos monômeros, razões dos catalisadores, razões dos co-catalisadores, concentração de gás hidrogênio, ou vazão de água. Para produzir um polímero que tem um conjunto desejado de propriedades, o polímero que sai do reator é amostrado e são conduzidas medições no laboratório para caracterizar o polímero. Caso se descubra que uma ou mais propriedades do polímero estão fora de uma faixa desejada, as condições da polimerização podem ser ajustadas, e o polímero é amostrado novamente. Esta periódica amostragem, testagem e ajustagem, entretanto, é indesejavelmente lenta, pois a amostragem e os testes do laboratório das propriedades do polímero são morosos. Como resultado, os processos convencionais podem produzir grandes quantidades de polímero "fora de especificação", antes que os testes manuais e o controle do reator possam ajustar eficazmente as condições da polimerização.

No documento nº WO 03/044061, uma média móvel de uma razão de duas concentrações de componentes em fase gasosa, cada concentração, por sua vez, expressa como uma fração molar da fase gasosa dos componentes divididos por sua razão de alimentação para dentro do reator, como observado na equação (7) da página 13 daquela publicação, é referida como LI. O LI dá uma indicação das propriedades do polímero, que estão sendo produzidas, sem aguardar pela análise manual do produto. Esta técnica resulta em melhor controle em comparação com as técnicas anteriores. Entretanto, usar a técnica do documento WO 03/044061 produz um controle um tanto impreciso quando as razões de alimentação mudam, e além disso, a equação não considera os métodos para escolher o alvo indicador conducente. Além disso, as melhoras feitas no uso industrial aplicaram um indicador conducente baseado em um fator ponderador, o qual, por sua vez, é ba-

seado no tempo de residência do polímero no reator. Embora usando este último método, isto é, o indicador conducente baseado no tempo de residência do polímero, proporcionasse uma indicação melhor do comportamento do reator do que a média móvel do documento WO 03/044061, buscou-se
5 um indicador conducente mais rápido e mais responsivo. Tal indicador conducente mais responsivo poderia permitir um controle aperfeiçoado mais oportuno dos processos de polimerização, e desta forma, permitir a redução de polímero que não passa nos testes ou está fora de especificação, em resposta a perturbações não-pretendidas nas variáveis do reator, ou minimi-
10 zando tal polímero que não passa nos testes ou está fora de especificação em resposta a uma mudança pretendida nas variáveis do reator, tal como quando tais variáveis são mudadas para atingir uma classe diferente de material efetuando uma mudança nas propriedades do polímero, tal como o índice de fusão, índice de fluidez, densidade, peso molecular, distribuição do
15 peso molecular, ou combinações delas, ajustando as variáveis do reator.

Assim sendo, seria desejável ter métodos mais rápidos e métodos mais precisos para monitorar e/ou prever mudanças nas propriedades dos polímeros, ou mudanças nas atividades relativas de catalisadores, especialmente em processos com múltiplos catalisadores. Além disso, seria
20 desejável ter métodos para prever quais condições do reator seriam necessárias, baseando-se em simples dados do reator e propriedades do produto, para produzir um tipo específico de produto polimérico. É especialmente importante minimizar a produção de produto polimérico que não atenda às especificações desejadas durante as vezes em que as condições de processo
25 do reator são mudadas (seja deliberadamente ou através de desvios dos parâmetros do processo).

Sumário da Invenção

Dentre as modalidades da presente invenção estão um método para calcular um valor-alvo de indicador conducente (LI_T) para controlar um
30 reator de polimerização, e desta forma, controlar as propriedades de um produto polimérico produzido nele, em que as propriedades compreendem o índice de fluidez (FI ou $I_{21,6}$), determinado por ASTM D1238-01, Procedimen-

to B, na condição 190/21,6, compreendendo: (a) calcular um alvo de indicador conducente (LI_T) que corresponde a um produto polimérico-alvo, em que o dito alvo de indicador conducente (LI_T) é definido como:

$$LI_T = (\ln(FI_T) - A_1 - C'_1 \times FI_H)/C'_2;$$

- 5 em que FI_T é o índice de fluidez-alvo do polímero que vai ser produzido depois do ajuste das condições da reação para um novo indicador conducente (o índice de fluidez é determinado por ASTM D1238-01, Procedimento B, na condição 190/21,6); em que:

$$A_1 = \ln(FI_O) - C'_2 \times LI_P - C'_1 \times FI_{HO};$$

- 10 e em que FI_O é o índice de fluidez medido do polímero produzido de acordo com as condições indicadoras conducentes anteriores do reator; em que C'_1 é uma constante relacionada ao sistema catalisador; em que LI_P é o indicador conducente calculado por uma técnica de média exponencialmente ponderada a partir do período de tempo anterior para o tempo após o qual FI_O e
- 15 FI_{HO} foram medidos, LI_P sendo uma média móvel exponencialmente ponderada do LI , calculado com um fator ponderador, $\lambda = 1 - \exp(-\Delta t/(\text{tempo de residência do polímero}))$, baseado no tempo de residência do polímero no reator, o cálculo sendo $LI_P = (\lambda \times LI) + (1 - \lambda) \times LI_{T-1}$; em que FI_{HO} é o índice de fluidez do polímero de peso molecular mais alto, medido no polímero produzido de acordo com as condições do indicador conducente anterior, determinado com a fórmula:
- 20

$$FI_{HO} = \ln(-0,33759 + 0,516577 \times \ln(I_{21,6}) - 0,01523 \times (I_{21,6}/I_{2,16}));$$

- em que o índice de fluidez (FI ou $I_{2,16}$) é determinado por ASTM D1238-01, Procedimento A, na condição 190/2,16; FI_H é o índice de fluidez do polímero com peso molecular mais alto produzido pelo sistema catalisador sob os parâmetros correntes do reator, estimado a partir de modelos que indicam mudanças em FI_H , baseado nas mudanças nas condições do reator; C'_1 e C'_2 são constantes relacionadas ao sistema catalisador; e (b) mudar pelo menos um parâmetro do reator para ajustar o indicador conducente na direção de
- 25
- 30 um novo alvo.

Em outra modalidade, contempla-se um método para calcular um valor-alvo de indicador conducente (LI_T) para controlar um reator de po-

limerização, e desta forma, controlar as propriedades de um produto polimérico produzido dentro dele, compreendendo: (a) calcular um alvo de indicador conducente (LI_T), em que o dito alvo de indicador conducente (LI_T) é determinado por:

$$LI_T = LI_P + C'_4 + C'_3 \times (FI_H - FI_{HO});$$

em que C'_3 e C'_4 são constantes relacionadas ao sistema catalisador; em que LI_P é o indicador conducente calculado a partir do período de tempo anterior para o tempo que as amostras, nas quais FI_{HO} foi medido, em que FI_{HO} é um índice de fluidez de uma parte com peso molecular mais alto do dito polímero, medido no polímero produzido de acordo com as condições indicadoras conducentes anteriores, determinado por:

$$FI_{HO} = \ln (-0,33759 + 0,516577 \cdot \ln (I_{21,6}) - 0,01523 \cdot (I_{21,6}/I_{2,16}));$$

em que FI_H é um índice de fluidez da parte com peso molecular mais alto do polímero produzido pelo sistema catalisador sob os parâmetros correntes do reator, estimado a partir de modelos que indicam mudanças em FI_H , baseado em mudanças nas condições do reator; e (b) mudar pelo menos um parâmetro do reator para ajustar o indicador conducente na direção de um novo alvo.

As características inusitadas, que se acredita serem características da invenção, tanto para sua organização, bem como para o método de operação, junto com outros objetivos e vantagens, serão mais bem compreendidas a partir da descrição que se segue, quando consideradas em conexão com as figuras que a acompanham. Deve-se entender expressamente, entretanto, que cada uma das figuras é fornecida meramente com propósito ilustrativo e descritivo, e não se pretende que cada uma delas seja uma definição de limitações da presente invenção.

Breve Descrição dos Desenhos

Para uma compreensão mais completada da presente invenção, faz-se referência agora à descrição que se segue, tomada em conjunto com os desenhos que a acompanham, nos quais:

A figura 1 ilustra um reator de leito fluidizado útil genericamente na prática das modalidades da presente invenção.

A figura 2 indica a resposta dos indicadores conducentes de modalidades da presente invenção em função do tempo, em comparação com outras funções indicadoras conducentes comparativas. A figura ilustra a comparação em fase correta entre um indicador conducente de modalidades da presente invenção e a mudança em FI de uma resina (poliolefina) que está sendo produzida usando o sistema catalisador descrito abaixo.

A figura 3 ilustra a mudança no indicador conducente-alvo LI_T e um método para determinar eficientemente o melhor LI_T no caso de mudanças nos parâmetros do reator.

10 A figura 4 ilustra o impacto de mudanças de FI_H sobre o LI .

Descrição

Em uma modalidade da presente invenção, descreve-se um método para polimerizar olefinas. Usando a análise de concentrações dos componentes da reação em um reator e as razões de alimentação dos componentes da reação para dentro do reator, aplicou-se uma análise matemática e manipulação para gerar um indicador conducente altamente preciso e muito preditivo. Estes indicadores conducentes fornecem um diagnóstico rápido de perturbações das variáveis do reator e o impacto que tais perturbações têm sobre o polímero produzido, permitindo uma rápida recuperação a partir de mudanças não planejadas das variáveis. Adicionalmente, tais indicadores conducentes permitem que os operadores façam mudanças deliberadas nas características do polímero (baseando-se em mudar propositadamente uma ou mais variáveis do reator), e façam tais mudanças deliberadas com um tempo de transição mais curto, mais econômico, a partir de um conjunto de

15

20

25

características para outro.

Os métodos das modalidades da presente invenção são aplicáveis a vários tipos de reatores, como por exemplo, reatores em solução, reatores de pasta fluida em circuito fechado, reatores supercríticos em circuito fechado, ou reatores de leito fluidizado em fase gasosa. Embora o presente relatório descritivo utilize reatores de leito fluidizado em fase gasosa como um exemplo, deve-se entender que os métodos são aplicáveis aos outros tipos de reatores.

30

Indicadores Conducentes

Como aqui utilizado, o termo "indicador conducente" é utilizado para significar uma função de uma razão de pelo menos duas concentrações de componentes, sendo cada concentração, por sua vez, podendo ser expressa como uma fração molar dos componentes divididos pela sua razão de alimentação (em unidades apropriadas conhecidas nessas técnicas, tais como massa por unidade de tempo, ou volume corrigido por unidade de tempo) para dentro do reator. Assim sendo, um indicador conducente ("LI") pode ser expresso como a fração molar χ_i , a fração molar do i-ésimo componente, baseado nos moles totais dos componentes, ou baseado em um subconjunto dos componentes. Alternativamente, um indicador conducente pode se basear em uma fórmula matematicamente rearranjada, baseado na razão das velocidades dos componentes do reator e nas concentrações no reator; sendo estas últimas medidas em um local apropriado no reator. Embora no presente relatório descritivo sejam discutidas concentrações ou razões de alimentação dos componentes para dentro do reator, em fase gasosa, estes termos se aplicam igualmente a reatores de solução ou pasta fluida, em que as concentrações e as faixas de fluxo referem-se a concentrações de líquidos ou pastas fluidas ou razões de alimentação. Qualquer discussão sobre razão de gases em um reator, ou razões ou taxas de fluxo de gases, deve ser entendida como significando uma concentração de componente e uma razão de alimentação de componente, em que os reagentes são líquidos ou pastas fluidas, como empregado usualmente nos mecanismos das reações aqui discutidos.

Em um aspecto da presente invenção, fornece-se um método para polimerizar olefinas em um reator de leito fluidizado em fase gasosa, utilizando indicadores conducentes. Por exemplo, as concentrações ou razões de gases, GR, de dois componentes da reação, como por exemplo, o monômero primário, tal como etileno ou propileno, e o comonômero (tal como 1-buteno, 1-hexeno e/ou 1-octeno) ou hidrogênio, são determinadas na corrente de gás de reciclagem do reator. A análise da razão de gases (GR) é determinante da razão de gases dentro do reator em um tempo específico. A

razão ou razões de gases (GR) são comparadas às taxas de fluxo (FR) dos componentes da reação para dentro do reator. Estas razões (FR e GR) são incorporadas com fatores ponderadores exponenciais (ou constantes de filtração), para fornecer funções indicadoras conducentes, LI, que são úteis para controlar uma reação de polimerização em andamento ou para mudar as condições da reação em um reator, para produzir polímeros diferentes produzidos, ou em outras palavras, para alterar propriedades físicas do polímero, ou são úteis para controlar polímeros produzidos por sistemas de múltiplos catalisadores, em que os múltiplos catalisadores podem ser iguais ou diferentes e os sistemas de catalisadores que produzem polímeros que têm distribuições multimodais do peso molecular e/ou teores de comonômero multimodais. Nesta modalidade, a medição do Indicador Conducente concerne o estado corrente real de um reator e o cálculo/equação indicado abaixo usa as variáveis do reator para determinar o Indicador Conducente corrente. O controle da função indicadora conducente pode ser conseguido por ajustes manuais, automáticos, ou uma combinação de ajustes manuais e automáticos, das condições do reator.

Devido ao fato de que a análise da corrente do gás de reciclagem para determinar a razão ou razões de gases (GR) dura um tempo finito (td ou tempo de retardamento) e também dura um tempo finito para a razão ou razões (GR) para mudar em resposta a uma mudança da taxa de fluxo (FR), uma manipulação (compensação dinâmica) deve ser realizada no numerador para manter o numerador e o denominador em fase e para manter o indicador conducente (LI) preciso. Qualquer que seja a razão utilizada no denominador, ela também será utilizada no numerador, isto é, caso a razão no denominador seja a razão de etileno para comonômero, a razão de etileno para comonômero será também a base para o numerador. Ou, caso a razão no denominador seja a razão de etileno para hidrogênio, a razão de etileno para hidrogênio também será a base para o numerador. Em um aspecto da invenção, um indicador conducente (LI) é calculado de acordo com a equação/cálculo (1a) genérica que se segue. Note-se, por conveniência e consistência, a notação para os vários componentes do cálculo é diferente

daquela apresentada anteriormente nos pedidos de patente provisórios nºs 60/512.502 e 60/512.355. Ambas versões estão indicadas abaixo com referência cruzada à versão anterior do cálculo/equação (neste caso (1)):

$$LI = \frac{FR_{Tmed}}{GR_{Tinst.}} = \frac{(WF_{pref} \times FR_{Tinst.-td}) + (1 - WF_{pref}) \times FR_{(T-td)med-1}}{GR_{Tinst.}} \quad (1)$$

$$LI = \frac{FR_1}{GR_1} = \frac{(\beta)(FR_2) + (1 - \beta)(FR_3)}{GR_1} \quad (1a)$$

Em que $GR_1 = GR_{Tinst.}$ = valor presente da taxa de gases comonômero/etileno ou o valor presente da razão de gases hidrogênio/etileno no tempo T(agora) no reator, determinado por análise da corrente de reciclagem.

Em que $FR_1 = FR_{Tmed}$ = valor presente da taxa de fluxo da razão de comonômero/etileno ou o valor presente da razão hidrogênio/etileno, expressa como uma média móvel ponderada exponencialmente (EWMA) no tempo T.

Em que $FR_2 = FR_{Tinst.-td}$ = a taxa de fluxo instantânea td minutos antes da etapa de tempo T.

Em que $FR_3 = FR_{(T-td)-1,med}$ = uma EWMA usando o tempo de residência de comonômero ou hidrogênio, td minutos antes da etapa de tempo T-1.

$\beta = WF_{pref} = 1 - \exp(-T/(\text{tempo de residência de comonômero}))$ = um fator ponderador exponencial ou constante de filtração (baseado no tempo de residência de comonômero ou hidrogênio no reator) = $1 - \exp(-\Delta t/\tau)$, em que Δt = a etapa passo de tempo escolhida para atualizar o cálculo de LI (tipicamente = 1 minuto), τ = o tempo de residência da matéria-prima (tipicamente comonômero ou hidrogênio), que é usado para calcular o LI. Este tempo de residência é calculado adicionando o peso da matéria-prima (isto é, monômero e comonômero) na corrente de gás de reciclagem mais a quantidade estimada da matéria-prima dissolvida no leito de polímero, sendo a soma dividida pela razão de alimentação das matérias-primas.

O valor de um indicador conducente (LI) ou uma função de um indicador conducente (LI), tal como um valor redimensionado ou um recíproco, é comparado com um valor-alvo, e pelo menos um parâmetro do reator é

ajustado em resposta a um desvio entre um indicador conducente (LI) ou a função de um indicador conducente (LI) e o valor-alvo. A monitoração deste indicador conducente permite melhores ajustes rápidos de parâmetros do reator para controlar as propriedades dos polímeros que são produzidos, um diagnóstico rápido de problemas do reator, e a resolução rápida subsequente dos problemas do reator, em comparação com o uso de apenas análise de laboratório de amostras do polímero.

Em outra modalidade da invenção, um indicador conducente (LI) é monitorado em função do tempo, e o comportamento temporal de um indicador conducente (LI) é monitorado e comparado com uma função-alvo.

Em outra modalidade da presente invenção, fornece-se um método para calcular um valor-alvo de indicador conducente (LI_T) para controlar um reator de polimerização em fase gasosa, e desta forma, controlar as propriedades de um produto polimérico produzido dentro dele, obtendo os dados de um indicador conducente (LI) baseados nos parâmetros operacionais presentes e passados do reator, e a análise passada de um produto polimérico produzido no reator sob os parâmetros passados do indicador conducente, e depois calculando um novo indicador conducente-alvo (LI_T) que se refere a um produto polimérico futuro desejado (o produto polimérico futuro desejado terá genericamente pelo menos uma propriedade física mudada ou alterada, em comparação com o polímero produzido no tempo presente), em que o indicador conducente-alvo (LI_T) é definido como nas Equações 2a e 3a que se seguem. Note-se, por conveniência e consistência, a notação dos vários componentes do cálculo é diferente daquela apresentada anteriormente nos pedidos de patente provisórios nºs 60/512.502 e 60/512.355. Ambas estão indicadas abaixo com referência cruzada à versão anterior do cálculo/equação (neste caso (2 e 3)): esta equação baseia-se na descoberta de que o indicador conducente-alvo (LI_T) para produzir um índice de fluidez-alvo (FI_T) (em que o Índice de Fluidez neste relatório descritivo inteiro é $I_{21,6}$, determinado por ASTM D1238-01, Procedimento B, na condição 190/21,6), é função do índice de fluidez do polímero com peso molecular mais alto produzido pelo sistema catalisador sob os parâmetros correntes do reator (FI_H).

Por exemplo, caso o índice de fluidez do polímero com peso molecular mais alto (FI_H) aumente, então o indicador conducente-alvo (LI_T) diminui. Ou, dito de outra forma, a amplitude da distribuição do peso molecular afeta a quantidade relativa de cada componente que deve ser feita para atingir o FI-alvo:

$$LI_{alvo} = (\ln(FI_{alvo}) - A_1 - C_{CAT1} \times FI_{HMW,corrente})/C_{CAT2} \quad (2);$$

$$LI_T = (\ln(FI_T) - A_1 - C'_2) \quad (2a)$$

em que $A_1 = \ln(FI_{antigo}) - C_{CAT2} \times LI_{anterior-SBA} - C_{CAT1} \times FI_{HMW,antigo} \quad (3)$

em que $A_1 = \ln(FI_O) - C'_2 \times LI_P - C'_1 \times FI_{HO} \quad (3a)$

em que $FI_{alvo} = FI_T$ é o índice de fluidez-alvo de um produto polimérico, que é desejado após o ajuste das condições da reação para um novo indicador conducente-alvo (LI_T). $FI_{antigo} = FI_O$ é o índice de fluidez medido do polímero produzido de acordo com as condições anteriores do indicador conducente do reator; $C_{CAT1} = C'_1$ é uma constante relacionada ao sistema catalisador; $LI_{anterior-SBA} = LI_P$ é o indicador conducente calculado, por uma técnica de média inversa simples (SBA), a partir do período de tempo anterior para o tempo em que foram realizadas as medições do índice de fluidez medido do polímero produzido de acordo com as condições anteriores de indicador conducente (FI_O) e FI_{HO} ; e $FI_{HMW,antigo} = FI_{HO}$ é o índice de fluidez do polímero com peso molecular mais alto, medido no polímero produzido de acordo com as condições do indicador conducente anterior. $FI_{MMW,corrente} = FI_H$ é o índice de fluidez do polímero com peso molecular mais alto produzido pelo sistema catalítico sob os parâmetros correntes da reação. Note-se que a determinação de FI_H é útil em um polímero com distribuição de peso molecular bimodal ou multimodal, isto é, quando dois ou mais catalisadores são usados para produzir um polímero que tem pelo menos uma população de distribuições de peso molecular que são relativamente baixas e pelo menos uma distribuição que é relativamente alta. Em uma modalidade alternativa, o índice de fluidez de um polímero que tem pesos moleculares (relativos) alto e baixo pode usar também o índice de fluidez do polímero com peso molecular mais baixo (FI_L) para este cálculo (2a e 3a). $C_{CAT2} = C'_2$ é uma constante relacionada ao sistema catalisador. C'_1 e C'_2 são determinados para cada sistema catalisador ou composição polimérica comparando pelo menos dois

pontos de dados com valores indicadores conducentes (LI) e valores de índices de fluidez (FI) conhecidos, e pelo menos dois índices de fluidez diferentes do polímero com peso molecular mais alto produzido pelo sistema catalisador sob os parâmetros correntes do reator (FI_H), e resolvendo algebricamente C'_1 e C'_2 . C'_1 e C'_2 podem variar respectivamente entre 1 e 10 e 0,1 e 10, e todos elementos destas faixas. Similarmente, as determinações mais complicadas (genericamente não-lineares) de indicadores conducentes também estão contempladas, como por exemplo, C_x , a x-ésima constante do reator, poderia ser usada em conjunto com o quadrado de (FI_H) (ou em uma modalidade alternativa, usando (FI_L)).

Em outra modalidade, que será mais útil quando FI_O é perto de FI_T e uma mudança em FI_H está planejada, contempla-se um método para calcular um valor-alvo de indicador conducente (LI_T) para controlar um reator de polimerização, e desta forma, controlar as propriedades de um polímero produzido dentro dele, compreendendo: (a) calcular um alvo indicador conducente (LI_T), em que o dito alvo indicador conducente (LI_T) é determinado por:

$$LI_T = LI_P + C'_4 + C'_3 \times (FI_H - FI_{HO});$$

em que C'_3 e C'_4 são constantes relacionadas ao sistema catalisador; em que LI_P é o indicador conducente calculado a partir do período de tempo anterior para o tempo que as amostras nas quais FI_{HO} foi medido, em que FI_{HO} é um índice de fluidez de uma parte com peso molecular mais alto do dito polímero, medido no polímero produzido de acordo com as condições indicadoras conducentes anteriores, determinado por:

$$FI_{HO} = \ln (-0,33759 + 0,516577 \cdot \ln (I_{21,6}) - 0,01523 \cdot (I_{21,6}/I_{2,16}));$$

em que FI_H é um índice de fluidez da parte com peso molecular mais alto do polímero produzido pelo sistema catalisador sob os parâmetros correntes do reator, estimado a partir de modelos que indicam mudanças em FI_H , baseado em mudanças nas condições do reator; e (b) mudar pelo menos um parâmetro do reator para ajustar o indicador conducente na direção de um novo alvo. C'_3 e C'_4 podem ser calculadas usando dados a partir do sistema catalisador relevante, comparando indicadores conducentes para pelo me-

nos 2 pontos de dados, quando FI_H muda e FI é o mesmo. C'_3 pode ser -0,7, ou ficar na faixa entre -6,0 e +4,0 ou entre -0,4 e -1,0, C'_4 pode ser 0, ou ficar na faixa entre -3,0 e +3,0, ou entre -0,3 e +0,3.

Pelo menos um parâmetro do reator é ajustado para mudar o
5 indicador conducente na direção do novo indicador conducente-alvo (LI_T).

O modelo de FI_H dependerá do exato sistema catalisador e dos alvos de pesos moleculares. O modelo de FI_H usado para o sistema catalisador nos exemplos desta patente é:

$$10 \quad FI_H = FI_{H0} + 0,005 \times (COCAT - COCAT_0) + 0,072 \times (C2PP - C2PP_0) + 35,3 \\ \times (H2/C2 - H2/C2_0)$$

Em que $COCAT$ e $COCAT_0$ são as médias móveis, corrente e anterior, respectivamente, da razão de alimentação de co-catalisador para etileno, em unidades de partes por milhão em peso; $C2PP$ e $C2PP_0$ são as médias móveis, corrente e anterior, respectivamente, da pressão parcial de
15 etileno em bar; e $H2/C2$ e $H2/C2_0$ são as médias móveis, corrente e anterior, respectivamente, da razão molar de hidrogênio e etileno no gás de reciclagem, adimensionais.

$LI_{ANTERIOR-SBA} = LI_P$ é uma média móvel exponencialmente ponderada do LI , calculada com um fator ponderador, $\lambda = 1 - \exp(-\Delta t/\text{tempo de residência do polímero})$, baseado no tempo de residência do polímero no
20 reator.

Este cálculo é:

$$LI_P = (\lambda \times LI) + (1 - \lambda) \times LI_{T-1}$$

Em outro aspecto da invenção, pelo menos dois indicadores
25 conducentes são monitorados e comparados com valores-alvo ou funções-alvo. Por exemplo, um LI baseado em hidrogênio e etileno pode ser usado em combinação com um LI baseado em hexeno e etileno.

Em aspectos aqui descritos, os componentes do reator apropriados para calcular um LI incluem, por exemplo, hidrogênio, monômeros, co-monômeros, ou qualquer componente rastreador que seja preferencialmente
30 incorporado em uma parte da distribuição da composição do polímero. Os parâmetros do reator, apropriados para controlar LI , incluem, por exemplo, a

razão de alimentação de monômero, as razões de alimentação de comonômeros, as razões de alimentação dos catalisadores, as razões de alimentação de co-catalisadores, a razão de alimentação de hidrogênio, a temperatura do reator, pressão parcial do monômero, pressão parcial de comonômeros, pressão parcial de hidrogênio, razão de alimentação de água, razão de alimentação de dióxido de carbono, razão de alimentação de impurezas, razão de alimentação de agente condensador, razão de alimentação de álcool isopropílico, razão de alimentação de oxigênio, e suas combinações das mesmas.

5
10 Em outro aspecto da invenção, fornece-se um método para conseguir o controle de um indicador conducente, LI, compreendendo genericamente escolher pelo menos um parâmetro sensível do processo para manipulação, a fim de controlar uma função de indicador conducente LI, e manipular o parâmetro sensível do processo, usando mudanças nos valores
15 deste parâmetro sensível do processo para controlar um indicador conducente (LI).

Em outra modalidade da invenção, um filtro é aplicado para fornecer um indicador conducente LI verdadeiro, isento de interferências, para o controle automático estável, antes de realizar as mudanças nos valores
20 daquele parâmetro do processo. A técnica de filtração está descrita em "Introduction to Control Theory with Applications to Process Control" (Lowell B. Koppel, Prentice-Hall, 1968, Apêndice E).

Em outro aspecto da invenção, a polimerização é catalisada por um sistema catalisador que inclui um primeiro catalisador que produz um
25 primeiro polímero e um segundo catalisador que produz um segundo polímero, e o método produz um produto polimérico que tem uma distribuição de peso molecular, de composição, ou do peso molecular e também de composição, que é ampla ou bimodal, ou ampla ou também bimodal. Neste relatório descritivo inteiro, o termo "bimodal" significa pelo menos duas distribui-
30 ções de peso molecular e/ou de composição, que pode incluir também "multimodal" que significa três, quatro, cinco, seis, sete ou mais distribuições de peso molecular e/ou de composição. O parâmetro do reator pode ser esco-

lhido para alterar seletivamente a atividade relativa do primeiro e do segundo catalisadores ou as razões de alimentação relativas dos dois catalisadores, proporcionar controle sobre a distribuição ou distribuições bimodais, ou ambos.

5 Em outra modalidade da invenção, a polimerização é conduzida usando catalisadores bimetálicos sustentados, em que pelo menos um catalisador é um catalisador baseado em Ziegler-Natta.

 Em outra modalidade da invenção, a polimerização é conduzida usando catalisadores bimetálicos sustentados, em que pelo menos um cata-
10 lisador é um catalisador baseado em metalloceno.

 Em outro aspecto da invenção, a polimerização é conduzida usando catalisadores bimetálicos sustentados, em que pelo menos um catalisador é um composto baseado em pelo menos um catalisador de metalloceno e/ou pelo menos um outro catalisador que contém metal, tal como um
15 catalisador do tipo "Ziegler-Natta", como é do conhecimento nessas técnicas.

 Em outro aspecto da invenção, a polimerização é conduzida usando catalisadores bimetálicos sustentados, em que um componente do catalisador é um composto de metalloceno, Cp_2MX_2 , em que Cp é um anel
20 ciclopentadienila substituído, M é um metal do Grupo 4, e X é um halogênio. Em outra modalidade, na qual o pelo menos um composto catalisador de metalloceno é $(RCp)_2MX_2$, em que Cp é um anel ciclopentadienila substituído, M é zircônio; R é uma n-butila, e X é fluoreto.

 As razões de alimentação na Equação (1a) podem ser em
25 quaisquer unidades convenientes, pois as unidades serão canceladas. As frações molares são adimensionais, e assim sendo, o indicador conducente também é adimensional. Deve-se avaliar que o uso de indicadores conducentes como aqui descritos baseia-se em quantidades relativas, e não absolutas. Um ou mais indicadores conducentes são monitorados em função do
30 tempo, e as mudanças em um ou mais indicadores conducentes são usadas como descrito abaixo para monitorar e/ou controlar a reação. Assim sendo, as funções da Equação (1a) ou suas variações também estão dentro do es-

copo de modalidades da invenção. Por exemplo, o recíproco de um indicador conducente ainda é um indicador conducente, e outras funções podem ser aplicadas ao numerador, denominador ou às razões ou médias, conforme desejado ou necessário, dependendo dos monômeros que estão sendo
5 polimerizados e das condições da reação, desde que a função assim obtida permita monitorar e/ou controlar as mudanças do reator durante um período de tempo.

O numerador na Equação (1a) pode se referir a qualquer quantidade à qual um ou ambos componentes do catalisador é sensível, tal como,
10 por exemplo, a concentração de gás hidrogênio ou a concentração de um comonômero na fase gasosa. Os termos "numerador" e "denominador" são utilizados apenas por conveniência, pois o recíproco de um indicador conducente é em si um indicador conducente.

Em uma modalidade, o indicador conducente baseia-se nas
15 quantidades relativas de gás hidrogênio (H_2) e monômero de etileno, sendo o monômero de etileno denotado " C_2 " por conveniência. Nesta modalidade, o indicador conducente é referido como o "indicador conducente de H_2 ".

Em outra modalidade, o indicador conducente baseia-se nas quantidades relativas de um comonômero (CM) e o monômero principal (M),
20 isto é, o método produz copolímeros que têm uma maioria de unidades de monômero polimerizado e uma minoria de unidades de comonômero polimerizado.

Em outra modalidade, o indicador conducente baseia-se em etileno, como o monômero (principal), e o comonômero é selecionado no grupo
25 que consiste em alfa-olefinas de C_3 - C_{12} , hidrogênio, e misturas deles.

Em outra modalidade, o indicador conducente baseia-se em etileno, como o monômero (principal), e o comonômero é selecionado no grupo que consiste em alfa-olefinas de C_3 - C_8 , hidrogênio, e misturas deles.

Em outra modalidade, o indicador conducente baseia-se em etileno, como o monômero (principal), e o comonômero é selecionado no grupo
30 que consiste em alfa-olefinas de C_3 - C_6 , hidrogênio, e misturas deles.

Em outra modalidade, a polimerização de olefinas é catalisada

por um sistema de catalisadores que compreende um primeiro catalisador que produz um primeiro polímero e um segundo catalisador que produz um segundo polímero, e em que o método produz um produto polimérico que tem uma distribuição de peso molecular e de composição que é ampla e bi-
5 modal.

Em outra modalidade, a etapa de ajustar pelo menos um parâmetro do reator é eficaz para alterar a produtividade relativa do primeiro e/ou do segundo catalisadores.

Em outra modalidade, o sistema catalítico compreende pelo me-
10 nos um catalisador de metalloceno e pelo menos um catalisador diferente de metalloceno, e o pelo menos um catalisador de metalloceno e o pelo menos um catalisador de metalloceno podem estar sobre um suporte, e ambos podem estar presentes sobre o mesmo suporte ou cada um pode estar sobre um suporte diferente.

Em outra modalidade, a polimerização de olefinas é catalisada por um sistema catalítico bimetálico sobre suporte, compreendendo pelo menos um catalisador de metalloceno e pelo menos um catalisador de metal de transição não-metalloceno, e em que o método produz um produto polimérico que tem uma distribuição de peso molecular, de composição, ou de
20 peso molecular e também de composição, que é ampla e/ou bimodal. Por exemplo, em um copolímero de monômero etileno e comonômero (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou combinações deles), o indicador conducente baseia-se nas quantidades relativas de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou combinações deles, como comonômero(s), e etileno.

Em outra modalidade, o polímero é um copolímero de etileno e 1-hexeno, ou etileno e 1-buteno, e o indicador conducente baseia-se nas quantidades relativas do(s) comonômero(s) 1-hexeno (ou 1-buteno) e etileno.
25

As taxas de fluxo dos vários componentes podem ser medidas usando medidores de fluxo convencionais ou medidores de fluxo Coriolis. A
30 concentração dos componentes na fase gasosa pode ser determinada por análise da corrente de gás de reciclagem com um analisador de gases 38

(figura 1).

Caso desejado, um ou mais indicadores conducentes podem ser determinados em função do tempo.

Em outra modalidade, LI é monitorado em função do tempo, e o
5 comportamento temporal de LI é monitorado e comparado com uma função-alvo. O indicador conducente pode ser determinado em uma pluralidade de tempos. O intervalo de tempo entre determinações de LI pode ser qualquer intervalo conveniente. É conveniente determinar LI em intervalos regulares, tais como a cada minuto, a cada 5 minutos, ou outro intervalo de tempo maior ou menor, embora os intervalos de tempo possam ser também aleatórios.

Em outra modalidade, pelo menos dois indicadores conducentes são monitorados e comparados com valores-alvo ou funções-alvo. Em uma modalidade, o indicador conducente de H_2 e um indicador conducente de comonômero (como por exemplo, baseado em 1-octeno, 1-hexeno ou 1-buteno, como comonômero) são utilizados.

Reator de Leito Fluidizado

Os reatores de leito fluidizado são bem conhecidos nessas técnicas; um exemplo de reator com leito fluidizado está aqui descrito, apenas com propósito ilustrativo. Os versados nessas técnicas devem reconhecer
20 que inúmeras modificações e aperfeiçoamentos podem ser feitos, conforme desejado, no reator de leito fluidizado.

O catalisador utilizado não está particularmente limitado, e pode incluir, por exemplo, um ou mais catalisadores Ziegler-Natta e/ou catalisadores metallocenos. Misturas de catalisadores também podem ser usadas. Particularmente, a polimerização pode ser conduzida com dois ou mais catalisadores diferentes, presentes e polimerizando ativamente ao mesmo tempo, em um único reator. Os dois ou mais catalisadores podem ser de tipos diferentes de catalisadores, tais como um catalisador de metalloceno e um catalisador de não-metalloceno, para produzir uma resina que tem propriedades
25 desejáveis. Os catalisadores podem ser alimentados para o reator separadamente ou como uma mistura física, ou cada partícula de catalisador pode conter mais do que um composto catalisador. Quando o catalisador inclui
30

dois sítios catalíticos ativos, produzindo polímeros com peso molecular diferente e/ou teores de comonômeros diferentes, o produto polimérico pode ter uma distribuição bimodal de peso molecular, comonômero, ou ambos. Tais produtos bimodais podem ter propriedades físicas que são diferentes daquelas que podem ser obtidas a partir de cada um dos dois catalisadores isoladamente, ou a partir de pós-mistura no reator das resinas unimodais individuais obtidas a partir de cada catalisador isoladamente.

A figura 1 ilustra um reator de leito fluidizado em fase gasosa, 20, útil para realizar o método da presente invenção. O reator 20 tem um corpo do reator 22, que é genericamente um cilindro ereto que tem uma grade de fluidização 24 localizada nas suas regiões inferiores. O corpo do reator 22 encerra uma zona de leito fluidizado 26 e uma zona de redução de velocidade 28 que tem genericamente um diâmetro maior do que o diâmetro da zona de leito fluidizado 26 do corpo do reator 22.

A mistura da reação gasosa que deixa o topo do corpo do reator 22, denominada "corrente de gás de reciclagem", contém principalmente monômero não reagido, gás hidrogênio não reagido, gases inertes condensáveis, tais como isopentano, e gases inertes não-condensáveis, tais como nitrogênio. A corrente de gás de reciclagem é transferida por intermédio da linha 30 para o compressor 32, e do compressor 32 para o trocador de calor 34. Um separador ciclônico 36 opcional pode ser usado como ilustrado, a montante do compressor 32, para remover finos, caso desejado. Um analisador de gases 38 pode ser usado para amostrar a corrente de gás de reciclagem, a fim de determinar as concentrações dos vários componentes. Tipicamente, o analisador de gases é um cromatógrafo de fase gasosa (GPC), ou um espectrógrafo, tal como um espectrômetro próximo de infravermelho, ou um espectrômetro próximo de infravermelho com transformada de Fourier (FT-NIR). Um trocador de calor adicional (não ilustrado) também pode ser usado, caso desejado, e pode ficar localizado a montante do compressor 32.

A corrente de gás de reciclagem resfriada sai do trocador de calor 34 por intermédio da linha 40. Como discutido acima, a corrente de gás de reciclagem resfriada pode ser gasosa, ou pode ser uma mistura de fases

gasosa e líquida. A figura 1 ilustra uma configuração opcional na qual pelo menos uma parte da corrente de gás de reciclagem é resfriada até uma temperatura igual ou menor do que a temperatura na qual o condensado líquido começa a se formar (ponto de orvalho). A mistura líquida de gases,
5 resultante ou uma parte dela é transferida por intermédio da linha 40 para um separador 42, em que todo o líquido ou uma parte dele é removido. A corrente de gás inteira ou uma parte dela, que pode conter algum líquido, é transferida por intermédio da linha 44 até um ponto abaixo da grade de fluidização na região inferior do reator. Uma quantidade do gás com fluxo ascendente, suficiente para manter o leito em uma condição fluidizada, é disponibilizada desta maneira.
10

Os versados nessas técnicas devem entender que menos gás é necessário para manter a fluidização quando o reator empregado é um reator de leito agitado.

15 Um compressor opcional 46 pode ser instalado para assegurar que uma velocidade suficiente seja conferida para os gases que fluem através da linha 44 para dentro do fundo do reator. A corrente de gás que entra no fundo do reator pode conter líquido condensado, caso desejado.

A fase líquida inteira ou uma parte dela separada da corrente de
20 reciclagem no separador 42 é transferida por intermédio da linha 48 para um "manifold" 50 localizado no topo do reator ou próximo dele. Caso desejado, uma bomba 52 pode ser instalada na linha 48, para facilitar a transferência de líquido para o "manifold" 50. O líquido que entra no "manifold" 50 escoar para baixo, para dentro do "manifold" 54 através de uma pluralidade de canos
25 56 que têm boas propriedades de troca de calor e que ficam em contato de troca de calor com a parede do reator. A passagem de líquido através dos canos 56 resfria a parede interna do reator e aquece o líquido até um grau maior ou menor, dependendo do diferencial de temperatura e da duração e do grau de contato de troca de calor. Assim sendo, na hora em que o
30 líquido que entra no "manifold" 50 atinge o "manifold" 54, ele torna-se um fluido aquecido que pode ter permanecido em um estado inteiramente líquido ou ele pode ter se tornado parcial ou totalmente vaporizado.

Como ilustrado na figura 1, o fluido aquecido (gás e/ou líquido) é passado do "manifold" 54, por intermédio da linha 58, para se combinar com os gases que deixam o separador 42 por intermédio da linha 44, antes de entrar no reator na região abaixo da grade de fluidização 24. Da mesma maneira, o monômero de reposição pode ser introduzido dentro do reator na forma líquida ou gasosa por intermédio da linha 60. O gás e/ou o líquido coletado no "manifold" 54 também pode ser transferido diretamente para dentro do reator (não ilustrado) na região abaixo da grade de fluidização.

As partículas do produto polimérico podem ser removidas do reator por intermédio da linha 62 de uma maneira convencional, como por exemplo, pelo método e aparelho descritos na patente US nº 4.621.952.

O catalisador é injetado continuamente ou intermitentemente para dentro do reator, usando um alimentador de catalisador (não ilustrado), tal como o dispositivo descrito na patente US nº 3.779.712. O catalisador pode ser alimentado para dentro do reator em um ponto 20 a 40 por cento do diâmetro do reator afastado da parede do reator e a uma altura de cerca de 5 a 30 por cento da altura do leito. Os catalisadores apropriados estão descritos abaixo.

Um gás, que é inerte para o catalisador, tal como nitrogênio ou argônio, pode ser usado para transportar o catalisador para dentro do leito. O líquido condensado resfriado vindo do separador 42 ou do "manifold" 54 também pode ser usado para transportar o catalisador para dentro do leito.

Em métodos da presente invenção, o reator de leito fluidizado é operado para formar poliolefinas que têm uma distribuição bimodal do peso molecular, uma distribuição bimodal de comonômero, ou ambas. As poliolefinas apropriadas incluem, porém sem limitações, polietileno(s), polipropileno, poliisobutileno, e copolímeros deles.

Em uma modalidade, pelo menos uma olefina inclui copolímeros de polietileno. O polietileno de baixa densidade ("LDPE") pode ser preparado em alta pressão, usando iniciadores de radicais livres, ou em processos de fase gasosa, usando catalisadores de Ziegler-Natta ou vanádio, e tem tipicamente uma densidade na faixa entre 0,916 e 0,928 g/cm³. O LDPE é co-

conhecido também como polietileno "ramificado" ou "ramificado de forma heterogênea" por causa do número relativamente grande de ramificações de cadeia longa que se estendem a partir da cadeia principal do polímero. O polietileno com a mesma faixa de densidade, isto é, 0,916 a 0,928 g/cm³, que é
 5 linear e não contém ramificação de cadeia longa, também é conhecido; este "polietileno linear de baixa densidade" ("LLDPE") pode ser produzido com catalisadores Ziegler-Natta convencionais ou com catalisadores metalloceno. O LDPE com densidade relativamente mais alta, tipicamente na faixa entre 0,928 e 0,940 g/cm³, é algumas vezes referido como polietileno de média
 10 densidade ("MDPE"). Os polietilenos que têm densidade ainda maior são os polietilenos de alta densidade "HDPEs"), isto é, polietilenos que têm densidades maiores do que 0,940 g/cm³, e são preparados genericamente com catalisadores Ziegler-Natta. O polietileno de muito baixa densidade ("VLDPE") também é conhecido. Os VLDPEs podem ser produzidos por inúmeros
 15 processos diferentes, produzindo polímeros com propriedades diferentes, mas podem ser descritos genericamente como polietilenos que têm uma densidade menor do que 0,916 g/cm³, tipicamente 0,890 a 0,915 g/cm³, ou 0,900 a 0,915 g/cm³.

Os polímeros que têm mais do que dois tipos de monômeros, tais como terpolímeros, também estão incluídos dentro do termo "copolímero", como aqui utilizado. Os comonômeros apropriados incluem α -olefinas, tais como α -olefinas de C₃-C₂₀ ou α -olefinas de C₃-C₁₂. O comonômero α -olefínico pode ser linear ou ramificado, e dois ou mais comonômeros podem ser usados, caso desejado. Os exemplos de comonômeros apropriados incluem α -olefinas de C₃-C₁₂, e α -olefinas que têm uma ou mais ramificações de alquila de C₁-C₃, ou um grupo arila. Os exemplos incluem propileno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno com um ou mais substituintes metila, etila ou propila; 1-hexeno com um ou mais substituintes metila, etila ou propila; 1-hepteno com um ou mais substituintes metila, etila ou propila; 1-octeno com um ou mais substituintes metila, etila ou propila; 1-noneno com um ou mais substituintes metila, etila ou propila; 1-deceno substituído com etila, metila ou dimetila; 1-dodeceno; e estireno. Deve-se avaliar
 20
 25
 30

que a lista de comonômeros acima é meramente exemplificativa, e não limitativa. Os comonômeros incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e estireno.

Outros comonômeros úteis incluem dienos vinílicos polares, conjugados e não-conjugados, monômeros de acetileno e aldeído, que podem ser incluídos em quantidades menores nas composições de terpolímeros. Os dienos não-conjugados, úteis como comonômeros, podem ser diolefinas de hidrocarbonetos com cadeia linear, ou alquenos substituídos com cicloalquenilas, tendo 6 a 15 átomos de carbono. Os dienos não-conjugados apropriados incluem, por exemplo: (a) dienos acíclicos com cadeia linear, tais como 1,4-hexadieno e 1,6-octadieno; (b) dienos acíclicos com cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; e 3,7-dimetil-1,7-octadieno; (c) dienos alicíclicos com um único anel, tais como 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno e 1,7-ciclododecadieno; (d) dienos alicíclicos anelares com múltiplos anéis fundidos e em ponte, tais como tetraidroindeno; norbornadieno; metil-tetraidroindeno; dicitopentadieno (DCPD); biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno; alquenila-, alquilideno, cicloalquenila- e cicloalquilidenonorbornenos, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, e 5-vinil-2-norborneno (VNB); e (e) alquenos substituídos com cicloalquenilas, tais como vinil-ciclohexeno, alil-ciclohexeno, vinil-cicloocteno, 4-vinil-ciclohexeno, alil-ciclododeceno, e vinil-ciclododeceno. Os dienos não-conjugados que podem ser tipicamente utilizados são dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metileno-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, e tetraciclo-(Δ -11,12)-5,8-dodeceno.

Catalisadores

Definições Gerais

Como aqui utilizada, a expressão "sistema catalisador" inclui pelo menos um "componente catalisador" e pelo menos um "ativador", sendo ambos aqui descritos adicionalmente. O sistema catalisador pode incluir também outros componentes, tais como suportes, e não se limita ao componente catalisador e/ou ao ativador isoladamente ou em combinação. O sis-

tema catalisador pode incluir qualquer número de componentes catalisadores em qualquer combinação, como aqui descrito, bem como qualquer ativador em qualquer combinação, como aqui descrito.

Como aqui utilizada, a expressão "composto catalisador" inclui
5 composto que, uma vez ativado adequadamente, é capaz de catalisar a polimerização ou oligomerização de olefinas, sendo que o composto catalisador compreende pelo menos um átomo do Grupo 3 ou Grupo 12, e opcionalmente, pelo menos um grupo de saída ligado a ele.

Como aqui utilizada, a expressão "grupo de saída" refere-se a
10 uma ou mais porções químicas ligadas ao centro metálico do componente catalisador, que pode ser subtraído do componente catalisador por um ativador, produzindo assim a espécie ativa para a polimerização ou oligomerização de iolefinas. O ativador está descrito adicionalmente abaixo.

Como aqui utilizado, com relação aos "Grupos" de Elementos da
15 Tabela Periódica, utiliza-se o "novo" esquema de numeração dos Grupos da Tabela Periódica conforme "CRC Handbook of Chemistry and Physics" (David R. Lide, editor, CRC Press, 81^a edição, 2000).

Como aqui utilizado, o termo "hidrocarbila" inclui radicais alifáticos, cíclicos, olefínicos, acetilênicos e aromáticos (isto é, radicais hidrocar-
20 boneto), compreendendo hidrogênio e carbono, que são deficientes em um hidrogênio. Um "hidrocarbilenos" é deficiente em dois hidrogênios.

Como aqui utilizado, o termo "alquila" inclui radicais parafínicos lineares, ramificados e cíclicos, que são deficientes em um hidrogênio. Assim sendo, por exemplo, um grupo -CH_3 ("metila") e um grupo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ ("eti-
25 la") são exemplos de alquilas.

Como aqui utilizado, o termo "alquenila" inclui radicais olefínicos lineares, ramificados e cíclicos que são deficientes em um hidrogênio; os radicais alquinila incluem radicais acetileno lineares, ramificados e cíclicos deficientes em um radical hidrogênio.

30 Como aqui utilizado, o termo grupo "arila" inclui radicais fenila, naftila, piridila e outros radicais cujas moléculas têm a estrutura anelar característica de benzeno, naftileno, fenantreno e antraceno. Por exemplo, uma

estrutura aromática $C_6H_5^-$ é uma fenila, uma estrutura aromática $C_6H_4^{2-}$ é um "fenileno". Um grupo "arilaquila" é um grupo aquila que tem um grupo arila pendente a partir dele, cujos exemplos incluem benzila, fenetila, tolilmetila; uma "alquilarila" é um grupo arila que tem um ou mais grupos aquila pendentes a partir dele, cujos exemplos incluem tolila, xilila, mesitila e cumila.

Como aqui utilizado, o termo "alquilenno" inclui radicais hidrocarboneto lineares, ramificados e cíclicos deficientes em dois hidrogênios. Assim sendo, $-CH_2-$ ("metileno") e $-CH_2CH_2-$ ("etileno") são exemplos de grupos alquilenno. Outros grupos deficientes em dois radicais hidrogênio incluem "arileno" e alquenileno".

Como aqui utilizado, o termo "heteroátomo" inclui qualquer átomo diferente de carbono e hidrogênio, que pode estar ligado a um carbono. Um "grupo que contém heteroátomo" é um radical hidrocarboneto que contém um heteroátomo e pode conter um ou mais heteroátomos iguais ou diferentes. Em uma modalidade, um grupo que contém heteroátomo é um grupo hidrocarbila que contém entre 1 e 3 átomos selecionados no grupo que consiste em boro, alumínio, silício, germânio, nitrogênio, fósforo, oxigênio e enxofre. Os exemplos não-limitativos de grupos que contém heteroátomos incluem radicais iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, oxoazolinas heterocíclicas, oxazolinas e tioéteres.

Como aqui utilizado, o termo "heterocíclico" refere-se a sistemas anelares que têm uma cadeia principal de carbono, que compreende entre 1 e 3 átomos selecionados no grupo que consiste em boro, alumínio, silício, germânio, nitrogênio, fósforo, oxigênio e enxofre, a menos que o heteroátomo (diferente de átomo de carbono) esteja descrito.

Como aqui utilizado, um "carboxilato de aquila", carboxilato de arila", e "carboxilato de alquilarila" é uma aquila, arila e alquilarila, respectivamente, que possui um grupo carboxila em qualquer posição. Os exemplos incluem $C_6H_5CH_2C(O)O^-$ e $CH_3C(O)O^-$.

Como aqui utilizado, o termo "substituído" significa que o grupo adjetivado com este termo possui pelo menos uma porção no lugar de um ou mais átomos de hidrogênio em qualquer posição, sendo as porções selecio-

nadas entre grupos tais como radicais halogênio (especialmente Cl, F, Br), grupos hidroxila, grupos carbonila, grupos carboxila, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcóxi, grupos fenila, grupos naftila, grupos alquila de C₁-C₁₀, grupos alquenila de C₂-C₁₀, e combinações deles. Os exemplos de alquila e

5 arilas substituídas incluem, porém sem limitações, radicais acila, radicais alquilamino, radicais alcóxi, radicais arilóxi, radicais alquiltio, radicais dialquilamino, radicais alcoxicarbonila, radicais arilóxi-carbonila, radicais carbamoíla, radicais alquilcarbonoíla e dialquilmamaboíla, radicais acilóxi, radicais acilamino, radicais arilamino, e combinações deles.

10 Como aqui utilizadas, as fórmulas estruturais são empregadas como é comumente entendido nas técnicas de química; linhas ("—") usadas para representar associações entre um átomo metálico ("M", átomos do Grupo 3 ao Grupo 12) e um ligante, átomo ligante ou átomo (como por exemplo, ciclopentadienila, nitrogênio, oxigênio, íons halogênio, alquila), bem

15 como as expressões "associado a", "ligado a" e "ligação", não estão limitadas a representar um certo tipo de ligação química, como estas linhas e expressões são significadas representar uma "ligação química"; uma "ligação química" é definida como uma força atrativa entre átomos, a qual é forte o suficiente para permitir que o agregado combinado funcione como uma uni-

20 dade, ou "composto".

Uma certa estereoquímica para uma dada estrutura ou parte de uma estrutura não deve ser inferida, a menos que assim afirmado para uma dada estrutura ou fique evidente pelo uso de símbolos de ligações comumente utilizados, tais como linhas tracejadas e/ou linhas cheias.

25 A menos que diferentemente assinalado, nenhuma modalidade da presente invenção está aqui limitada ao estado de oxidação do átomo metálico "M", como definido abaixo nas descrições individuais e nos exemplos que se seguem. A ligação do átomo metálico "M" é tal que os compostos aqui descritos sejam neutros, a menos que diferentemente indicado.

30 Componente Catalisador Ziegler-Natta

A composição do catalisador inclui um primeiro componente catalisador, que pode ser (ou incluir) um composto diferente de metaloceno.

Entretanto, contempla-se que para certas aplicações o primeiro componente catalisador pode ser alternativamente um composto de metaloceno, ou mesmo um dos compostos catalisadores do tipo metaloceno identificados abaixo, que é diferente em estrutura do segundo componente catalisador como aqui descrito. Em uma modalidade, o primeiro componente catalisador pode ser um composto catalisador Ziegler-Natta, tal como descrito em "Ziegler Catalysts" 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt e H.H. Brintzinger, editores, Springer-Verlag, 1995); e nos documentos EP 103 120; EP 102 503; EP 0 231 102; EP 0 703 246; RE 33.683; US 4.302.565; US 5.518.973; US 5.525.678; US 5.288.933; US 5.290.745; US 5.093.415 e US 6.562.905. Os exemplos de tais catalisadores incluem aqueles que compreendem óxidos, alcóxidos e halogenetos de metais de transição dos Grupos 4, 5 ou 6, ou óxidos, alcóxidos e halogenetos de titânio, zircônio ou vanádio; opcionalmente em combinação com um composto de magnésio, doadores de elétrons internos e/ou externos (álcoois, éteres, siloxanos), alquil-alumínio ou alquil-boro, e halogenetos de alquilas, e suportes de óxidos inorgânicos.

O catalisador Ziegler-Natta é combinado com um material de suporte em uma modalidade, seja com ou sem o segundo componente catalisador. O primeiro componente catalisador pode ser combinado com, colocado sobre, ou afixado de outra forma a um suporte por uma série de maneiras. Em uma destas maneiras, uma pasta fluida do suporte em um não-diluyente de hidrocarboneto polar apropriado é colocada em contato com um composto organomagnésio, que depois se dissolve no não-diluyente e hidrocarboneto não-polar da pasta fluida, para formar uma solução a partir da qual o composto organomagnésio é então depositado sobre o carreador. O composto organomagnésio pode ser representado pela fórmula $RMgR'$, em que R' e R são grupos alquila de C_2-C_{12} , ou grupos alquila de C_4-C_{10} , ou grupos alquila de C_4-C_8 , iguais ou diferentes. Em pelo menos uma modalidade, o composto organomagnésio é dibutil-magnésio. Em uma modalidade, a quantidade do composto organomagnésio, incluída na pasta fluida de sílica, é apenas aquela quantidade que será depositada, fisicamente ou quimicamente, sobre o suporte, por exemplo, sendo ligada aos grupos hidroxila

sobre o suporte, e não mais do que esta quantidade, pois qualquer excesso de composto organomagnésio pode causar reações colaterais indesejáveis. Pode-se utilizar experimentação rotineira para determinar a quantidade ideal do composto organomagnésio. Por exemplo, o composto organomagnésio
 5 pode ser adicionado à pasta fluida sob agitação da pasta fluida, até que o composto organomagnésio seja detectado no solvente do suporte. Alternativamente, o composto organomagnésio pode ser depositado em excesso, acima da quantidade que é depositada sobre o suporte, em cujo caso qualquer quantidade em excesso, não-depositada, pode ser removida por filtra-
 10 ção e lavagem. A quantidade do composto organomagnésio em (mols), baseado na quantidade de sílica desidratada (gramas) fica na faixa entre 0,2 mmols/g e 2 mmol/g, em uma modalidade.

Em uma modalidade, o catalisador Ziegler-Natta, incluindo opcionalmente o composto organomagnésio, é colocado em contato com um
 15 doador de elétrons, tal como ortossilicato de tetraetila (TEOS) ou um álcool orgânico que tem a fórmula $R''OH$, em que R'' é um grupo alquila de C_1-C_{12} , ou um grupo alquila de C_1-C_8 , ou um grupo alquila de C_2-C_4 , e/ou um éter ou éter cíclico tal como tetraidrofurano. Em uma modalidade, $R''OH$ é n-butanol. A quantidade de álcool orgânico é uma quantidade eficaz para proporcionar
 20 uma razão mol/mol $R''OH:Mg$ entre 0,2 e 1,5, ou entre 0,4 e 1,2, ou entre 0,6 e 1,1, ou entre 0,9 e 1,0.

A pasta fluida tratada com organomagnésio e álcool é colocada em contato com um composto de metal de transição não-metaloceno. Os compostos de metais de transição não-metalocenos apropriados são com-
 25 postos de metais dos Grupos 4, 5 e 6, que são solúveis no hidrocarboneto apolar usado para formar a pasta fluida de sílica, em uma modalidade. Os exemplos não-limitativos de compostos de metais de transição dos Grupos 4, 5 e 6, apropriados, incluem, por exemplo, halogenetos, oxihalogenetos ou alcóxi-halogenetos de titânio e vanádio, tais como tetracloreto de titânio ($TiCl_4$), tetracloreto de vanádio (VCl_4) e oxitricloreto de vanádio ($VOCl_3$), e alcó-
 30 xidos de titânio e vanádio, em que a porção alcóxido tem um grupo alquila ramificado ou não-ramificado, tendo 1 a 20 átomos de carbono ou 1 a 6 áto-

mos de carbono. Misturas de tais compostos de metais de transição também podem ser usadas. A quantidade usada do composto de metal de transição não-metaloceno é suficiente para dar uma razão molar de metal de transição para magnésio entre 0,3 e 1,5, ou entre 0,5 e 0,8. O diluente pode ser então
5 removido de uma maneira convencional, tal como por evaporação ou filtração, para obter o primeiro componente catalisador seco, sustentado.

O primeiro e o segundo componentes catalisadores podem ser colocados em contato com o suporte em qualquer ordem. Em uma modalidade da invenção, o primeiro componente catalisador é reagido em primeiro
10 lugar com o suporte, como descrito acima, e em seguida, este primeiro componente catalisador sustentado é colocado em contato com um segundo componente catalisador.

Componente Catalisador Metalloceno

O sistema catalisador útil na presente invenção inclui pelo me-
15 nos um componente catalisador metalocênico como aqui descrito. Os compostos catalisadores metalocênicos estão descritos genericamente, por exemplo, em "Metallocene-Based Polyolefins", volumes 1 e 2 (John Scheirs e W. Kaminsky, editores, John Wiley & Sons, Ltd., 2000); G.G. Hlatky em *Coordination Chem. Rev.* 181:243-296 (1999); e particularmente, para uso na
20 síntese de polietileno, em "Metallocene-Based Polyolefins", volume 1, páginas 261-377 (2000). Os compostos catalisadores metallocenos, como aqui descritos, incluem compostos "semi-sanduiche" e "sanduíche completo", que têm um ou mais ligantes Cp (ciclopentadienila e ligantes isolobais à ciclopentadienila) ligados a pelo menos um átomo de metal do Grupo 3 ao Grupo 12,
25 e um ou mais grupos de saída ligados a pelo menos um átomo de metal. Aqui doravante, estes compostos serão referidos como "metallocenos" ou "componentes catalisadores metallocenos". O componente catalisador metalloceno é sustentado sobre um material de suporte, em uma modalidade, como descrito adicionalmente abaixo, e pode ser sustentado com ou sem
30 outro componente catalisador.

Os ligantes Cp são um ou mais anéis ou sistemas anelares, sendo que pelo menos uma parte deles inclui sistemas com ligações π , tais

como os ligantes cicloalcadienila e análogos heterocíclicos. O anel (ou anéis) ou o(s) sistema(s) anelar(es) compreendem tipicamente átomos selecionados no grupo que consiste em átomos dos Grupos 13 a 16, e os átomos que perfazem os ligantes Cp são selecionados no grupo que consiste em carbono, nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro e alumínio, e combinações deles, em que o carbono perfaz pelo menos 50% dos membros dos anéis. Ou o ligante ou ligantes Cp são selecionados no grupo que consiste em ligantes ciclopentadienila substituídos e não-substituídos, exemplos não-limitativos que incluem ciclopentadienila, indenila, fluorenila, e outras estruturas. Exemplos não-limitativos adicionais adicionais de tais ligantes; incluem ciclopentadienila, ciclopentafenantrenoila, indenila, benzindenila, fluorenila, octaidrofluorenila, ciclooctatetraenila, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenila, 3,4-benzofluorenila, 9-fenil-fluorenila, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenila, 7H-dibenzofluorenila, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenila, tiofenofluorenila, suas versões hidrogenadas dos mesmos (como por exemplo, 4,5,6,7-tetraidroindenila, ou "H₄Ind"), versões substituídas dos mesmos (como descrito mais detalhadamente abaixo), e versões heterocíclicas dos mesmos.

O átomo de metal "M" do composto catalisador metaloceno, como descrito neste relatório descritivo inteiro e nas reivindicações, pode ser selecionado no grupo que consiste em átomos dos Grupos 3 até 12 e átomos do Grupo dos lantanídeos, em uma modalidade; e selecionados no grupo que consiste em átomos dos Grupos 3 até 10, em outra modalidade, e selecionados no grupo que consiste em Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir e Ni, em outra modalidade, e selecionados do grupo que consiste em átomos dos grupos 4, 5 e 6 em outra modalidade de átomos de Ti, Zr e Hf, em outra modalidade, e Zr em outra modalidade. O estado de oxidação do átomo de metal "M" pode ficar na faixa entre 0 e +7, em uma modalidade; e em outra modalidade, é +1, +2, +3, +4 ou +5; e em outra modalidade, é +2, +3 ou +4. Os grupos ligados ao átomo de metal "M" são tais que os compostos descritos abaixo nas fórmulas e estruturas sejam eletricamente neutros, menos que diferentemente indicado. O(s) ligante(s) Cp

formam pelo menos uma ligação química com o átomo de metal M, para formar o "composto catalisador metalloceno". Os ligantes Cp são distintos dos grupos de saída ligados ao composto catalisador pelo fato de que eles não são altamente suscetíveis a reações de substituição/subtração.

- 5 Em um aspecto da invenção, o um ou mais componentes catalisadores metalloceno da invenção são representados pela fórmula (I):



- Em que M é como descrito acima; cada X está ligado quimicamente a M; cada grupo Cp está ligado quimicamente a M; e n é 0 ou um
10 número inteiro entre 1 e 4, e 1 ou 2 em uma modalidade.

- Os ligantes representados por Cp^{A} e Cp^{B} na fórmula (I) podem ser ligantes ciclopentadienila iguais ou diferentes ou ligantes isolobais à ciclopentadienila, cada um dos quais ou ambos podendo conter heteroátomos, e cada um dos quais ou ambos podendo ser substituídos com um grupo R.
15 Em uma modalidade, Cp^{A} e Cp^{B} são selecionados independentemente no grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila, fluorenila, e derivados substituídos de cada um deles.

- Independentemente, cada Cp^{A} e Cp^{B} da fórmula (I) pode ser não-substituído ou substituído com qualquer um ou uma combinação de
20 grupos substituintes R. Os exemplos não-limitativos de grupos substituintes R, como utilizados na estrutura (I), bem como os substituintes nos anéis nas estruturas (Va-d (aqui abaixo)) incluem grupos selecionados no grupo que consiste em radicais hidrogênio, alquilas, alquenilas, alquinilas, cicloalquilas, arilas, acila, aroílas, alcóxis, arilóxis, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos,
25 alcóxi-carbonilas, arilóxi-carbonilas, carbamoílas, alquil- e dialquilcarbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos, e combinações deles.

- Outros exemplos não-limitativos de substituintes alquilas R, associados à fórmula (I) através de (V), incluem os grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, ciclopentila, ciclohexila, benzila, fenila, metil-fenila, e t-
30 butil-fenila, incluindo todos os seus isômeros, como por exemplo, t-butila e isopropila. Outros radicais possíveis incluem alquilas e arilas substituídas, tais como, por exemplo, flúor-metila, flúor-etila, diflúor-etila, iodo-propila,

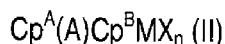
bromo-hexila, cloro-benzila, e radicais organometalóides substituídos com hidrocarbilas, incluindo trimetil-silila, trimetil-germila, e metil-dietil-silila; e radicais organometalóides substituídos com halocarbilas, incluindo tris-(trifluór-metil)-silila, metil-bis-(difluór-metil)-silila, e bromo-metil-dimetil-germila; e radicais boro dissustituídos, incluindo dimetil-boro, por exemplo; e radicais do Grupo 15 dissustituídos, incluindo dimetil-amina, dimetil-fosfina, difenil-amina, metil-fenil-fosfina, radicais do Grupo 16, incluindo metóxi, etóxi, propóxi, fenóxi, sulfeto de metil e sulfeto de etila. Outros substituintes R incluem olefinas, tais como, porém sem limitações, substituintes com insaturação olefínica, incluindo ligantes terminados com vinila, como por exemplo, 3-butenila, 2-propenila, e 5-hexenila. Em uma modalidade, pelo menos dois grupos R, dois grupos R adjacentes em uma modalidade, são unidos para formar uma estrutura anelar que tem entre 3 e 30 átomos selecionados no grupo que consiste em carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo, silício, germânio, alumínio, boro e combinações deles. Além disso, um grupo substituinte R, tal como 1-butanila, pode formar uma associação de ligação ao elemento M.

Cada X na fórmula (I) acima e para as fórmulas/estruturas (II) a (V) abaixo é selecionado independentemente no grupo que consiste em: qualquer grupo de saída, em uma modalidade; íons halogênio, hidretos, alquilas de C₁-C₁₂, alquenilas de C₂-C₁₂, arilas de C₆-C₁₂, alquilarilas de C₇-C₂₀, alcóxís de C₁-C₁₂, arilóxís de C₆-C₁₆, alquil-arilóxi de C₇-C₁₈, flúor-alquilas de C₁-C₁₂, flúor-arilas de C₆-C₁₂, e hidrocarbonetos de C₁-C₁₂ que contêm heteroátomos e derivados substituídos dos mesmos, em uma modalidade; hidretos, íons halogênio, alquilas de C₁-C₆, alquenilas de C₂-C₆, alquilarilas de C₇-C₁₈, alcóxís de C₁-C₆, arilóxís de C₆-C₁₄, alquil-arilóxis de C₇-C₁₆, carboxilatos de alquilas de C₁-C₆, carboxilatos de alquilas de C₁-C₆ fluoretos, carboxilatos de arilas de C₆-C₁₂, carboxilatos de alquilarilas de C₇-C₁₈, flúor-alquilas de C₁-C₆, flúor-alquenilas de C₂-C₆, e flúor-alquilarilas de C₇-C₁₈, em outra modalidade; hidreto, cloreto, fluoreto, metila, fenila, fenóxi, benzóxi, tosila, flúor-metilas e flúor-fenilas, em outra modalidade; alquilas de C₁-C₁₂, alquenilas de C₂-C₁₂, arilas de C₆-C₁₂, alquilarilas de C₇-C₂₀, alquilas

de C₁-C₁₂ substituídas, arilas de C₆-C₁₂ substituídas, alquilarilas de C₇-C₂₀ substituídas, e alquilas de C₁-C₁₂ que contêm heteroátomos, arilas de C₁-C₁₂ que contêm heteroátomos, e alquilarilas de C₁-C₁₂ que contêm heteroátomos, em outra modalidade; cloreto, fluoreto, alquilas de C₁-C₆, alquenilas de C₂-C₆, alquilarilas de C₇-C₁₈, alquilas de C₁-C₆ halogenadas, alquenilas de C₂-C₆ halogenadas, e alquilarilas de C₇-C₁₈ halogenadas, em outra modalidade; fluoreto, metila, etila, propila, fenila, metil-fenila, dimetil-fenila, trimetil-fenila, flúor-metilas (mono-, di- e triflúor-metilas), e flúor-fenilas (mono-, di-, tri-, tetra- e pentaflúor-fenilas), em outra modalidade; e fluoreto em outra modalidade.

Outros exemplos não-limitativos de grupos X na fórmula (I) incluem aminas, compostos amídicos, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicais hidrocarbonetos com 1 a 20 átomos de carbono, radicais hidrocarbonetos fluorados (como por exemplo, -C₆F₅ (pentaflúor-fenila)), carboxilatos de alquilas fluorados (como por exemplo, CF₃C(O)O⁻), hidretos e íons halogênio, e combinações deles. Outros exemplos de ligantes X incluem grupos alquila tais como os radicais ciclobutila, ciclohexila, metila, heptila, tolila, triflúor-metila, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metióxi, etióxi, propóxi, fenóxi, bis-(N-metil-anilida), dimetil-amida, e fosfeto de dimetila. Em uma modalidade, dois ou mais X's fazem parte de um anel ou sistema anelar fundido.

Em outro aspecto da invenção, o componente catalisador metalloceno inclui aqueles da fórmula (I), em que Cp^A e Cp^B estão ligados entre si em ponte por pelo menos um grupo formador de ponte, (A), de tal modo que a estrutura seja representada pela fórmula (II):



Estes compostos em ponte, representados pela fórmula (II), são conhecidos como "metallocenos em ponte". Cp^A, Cp^B, M, X e n na estrutura (II) são como definidos para a fórmula (I); e em que cada ligante Cp está ligado quimicamente a M, e (A) está ligado quimicamente a cada Cp. Os exemplos não-limitativos de grupos em ponte (A) incluem grupos de hidrocarbonetos divalentes, contendo pelo menos um átomo do Grupo 13 a 16, tal

como, porém sem limitações, pelo menos um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio e estanho, e combinações deles; em que o heteroátomo pode ser também alquila ou arila de C₁-C₁₂ substituída para satisfazer a valência neutra. O grupo em ponte (A) pode conter também grupos substituintes R, como definidos acima (para a fórmula (I)), incluindo radicais halogênio e ferro. Outros exemplos não-limitativos do grupo em ponte (A) são representados por alquilenos de C₁-C₆, alquilenos de C₁-C₆ substituídos, oxigênio, enxofre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R')₂Si(R')₂-, R'₂Ge=, R'P= (em que "=" representa duas ligações químicas), em que R' é selecionado independentemente no grupo que consiste em hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila, halocarbila substituída, organometalóide substituído com hidrocarbila, organometalóide substituído com halocarbila, boro dissustituído, átomos do Grupo 15 dissustituídos, átomos do Grupo 16 substituídos, e radical halogênio; e em que dois ou mais R' podem ser unidos para formar um anel ou sistema anelar. Em uma modalidade, o componente catalisador metalloceno em ponte da fórmula (II) tem dois ou mais grupos em ponte (A).

Outros exemplos não-limitativos de grupos em ponte (A) incluem metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenil-metileno, 1,2-dimetil-etileno, 1,2-difenil-etileno, 1,1,2,2-tetrametil-etileno, dimetil-silila, dietil-silila, metil-etil-silila, trifluor-metil-butil-silila, bis-(trifluor-metil)-silila, di-(n-butil)-silila, di-(n-propil)-silila, di-(i-propil)-silila, di-(n-hexil)-silila, di-(ciclohexil)-silila, difenil-silila, ciclohexil-fenil-silila, t-butil-ciclohexil-silila, di(t-butil-fenil)-silila, di-(p-tolil)-silila, e as porções correspondentes nas quais o átomo de Si é substituído por um átomo de Ge ou C; dimetil-silila, dietil-silila, dimetil-germila e dietil-germila.

Em outra modalidade, o grupo em ponte (A) pode ser também cíclico, tendo, por exemplo, 4 a 10, 5 a 7 membros no anel, em outra modalidade. Os membros do anel podem ser selecionados entre os elementos mencionados acima, entre um ou mais entre B, C, Si, Ge, N e O, em outra modalidade. Os exemplos não-limitativos de estrutura anelares que podem estar presentes como porção em ponte ou como parte dela são ciclobutilide-

no, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno e os anéis correspondentes nos quais um ou mais átomos de carbono são substituído por pelo menos um entre Si, Ge, N e O. A disposição da ligação entre o anel e os grupos Cp pode ser cis, trans, ou uma combinação.

- 5 Os grupos em ponte (A) cíclicos podem ser saturados ou insaturados e/ou portarem um ou mais substituintes e/ou serem fundidos a uma ou mais outras estruturas anelares. Caso presentes o um ou mais substituintes são selecionados no grupo que consiste em hidrocarbila (como por exemplo, alquila, tal como metila) e halogênio (como por exemplo, F, Cl), em uma modalidade. O um ou mais grupos Cp aos quais as porções em ponte cíclicas
10 acima podem estar opcionalmente fundidos podem ser saturados ou insaturados e são selecionados no grupo que consiste em aqueles que têm 4 a 10, ou 5, 6 ou 7 membros no anel (selecionados no grupo que consiste em C, N, O e S em outra modalidade), como por exemplo, ciclopentila, ciclohexila e
15 fenila. Além disso, essas estruturas anelares podem estar elas próprias fundidas, como por exemplo, no caso de um grupo naftila. Além disso, essas estruturas anelares (opcionalmente fundidas) podem portar um ou mais substituintes. Os exemplos não-limitativos ilustrativos destes substituintes são grupos hidrocarbila (incluindo, em algumas modalidades, alquila) e átomos de halogênio.
20

Os ligantes Cp^A e Cp^B das fórmulas (I) e (II) são diferentes entre si em uma modalidade, e iguais em outra modalidade.

- Em ainda outro aspecto da invenção, os componentes catalisadores metallocenos incluem compostos metallocenos mono ligantes em ponte
25 (como por exemplo, componentes catalisadores monociclopentadienila). Nesta modalidade, o pelo menos um componente catalisador metalloceno é um metalloceno "semi-sanduiche" em ponte, como descrito, por exemplo, na patente US nº 5.055.438, representado pela fórmula (III):



- 30 e que Cp^A está definido acima e ligado a M; (A) é um grupo em ponte ligado a Q e Cp^A ; e em que um átomo do grupo Q está ligado a M; e n é 0 ou um número inteiro entre 1 e 3; 1 ou 2 em outra modalidade. Na fórmula (III) aci-

ma, Cp^A , (A) e Q podem formar um sistema anelar fundido. Os grupos X e n da fórmula (III) estão definidos acima nas fórmulas (I) e (II). Em uma modalidade, Cp^A é selecionado no grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila, fluorenila, versões substituídas, das mesmas e combinações deles.

Na fórmula (III), Q é um ligante que contém heteroátomo, no qual o átomo de ligação (o átomo que está ligado ao metal M) é selecionado no grupo que consiste em átomos do Grupo 15 e átomos do Grupo 16 em uma modalidade, e selecionado no grupo que consiste em um átomo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre, em uma modalidade, e nitrogênio e oxigênio em outra modalidade. Os exemplos não-limitativos de grupos Q incluem compostos alquil-aminas, aril-aminas, mercapto, compostos etoxilados, carboxilatos (como por exemplo, pivalato), carbamatos, azenila, azuleno, pentaleno, fosfoila, fosfinimina, pirrolila, pirazolila, carbazolila, borabenzeno, e outros compostos que compreendem átomos do Grupo 15 e Grupo 16, capazes de se ligarem a M.

Em ainda outro aspecto da invenção, o pelo menos um componente catalisador metalloceno é um metalloceno "semi-sanduíche" sem ponte, representado pela fórmula (IVa):

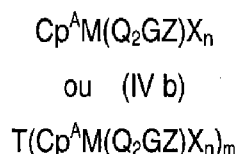


em que Cp^A é definido como para os grupos Cp em (I) e é um ligante que fica ligado a M; cada Q é ligado independentemente a M; Q também fica ligado a Cp^A em uma modalidade; X é um grupo de saída como descrito acima em (I); n fica na faixa entre 0 e 3, e é 1 ou 2 em uma modalidade; q fica na faixa entre 0 e 3, e é 1 ou 2 em uma modalidade. Em uma modalidade, Cp^A é selecionado no grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila, fluorenila, suas versões substituídas, e combinações deles.

Na fórmula (IVa), Q é selecionado no grupo que consiste em ROO^- , RO^- , $R(O)^-$, $-NR^-$, $-CR_2^-$, $-S^-$, $-NR_2$, $-CR_3$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$, $-H$, e grupos arila substituídos ou não-substituídos, em que R é selecionado no grupo que consiste em alquilas de C_1 - C_6 , arilas de C_6 - C_{12} , alquil-aminas de C_1 - C_6 , alquil-aril-aminas de C_6 - C_{12} , alcóxi de C_1 - C_6 , e arilóxi de C_6 - C_{12} . Os exem-

plos não-limitativos de Q incluem porções carbamatos de C₁-C₁₂, carboxilatos de C₁-C₁₂ (como por exemplo, pivalato), alilas de C₂-C₂₀, e heteroalilas de C₂-C₂₀.

Dito de outra forma, os metallocenos "hemi-sanduíches" acima
5 podem ser descritos como na fórmula (IVb), tal como descrito, por exemplo, na patente US nº 6.069.213:



10 em que M, Cp^A, X e n são como definidos acima;

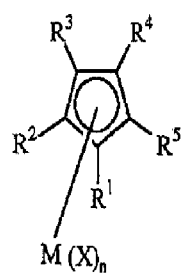
Q₂GZ forma uma unidade ligante polidentada (como por exemplo, pivalato), em que pelo menos um dos grupos Q forma uma ligação com M, e é definido de tal modo que cada Q seja selecionado independentemente no grupo que consiste em -O-, -NR-, -CR₂- e -S-; G é carbono ou silício; e
15 Z é selecionado no grupo que consiste em R, -OR, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂, e hidreto, desde que, quando Q é -NR-, então Z seja selecionado no grupo que consiste em -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂; e desde que a valência neutra de Q seja satisfeita por Z; e em que cada R é selecionado independentemente no grupo que consiste em grupos de C₁-C₁₀ que contêm hetero-
20 átomos, alquilas de C₁-C₁₀, arilas de C₆-C₁₂, alquilarilas de C₆-C₁₂, alcóxi de C₁-C₁₀, e arilóxi de C₆-C₁₂;

n é 1 ou 2 em uma modalidade; e

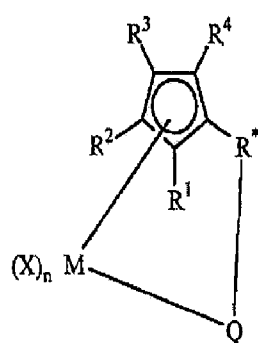
T é um grupo em ponte selecionado no grupo que consiste em alquilenos de C₁-C₁₀, alquilenos de C₆-C₁₂, e grupos de C₁-C₁₀ que contêm
25 heteroátomos, e grupos heterocíclicos de C₆-C₁₂; em que cada grupo T liga em ponte grupos "Cp^AM(Q₂GZ)X_n", e fica quimicamente ligado aos grupos Cp^A.

Na fórmula (IVb), m é um número inteiro entre 1 e 7; m é um número inteiro entre 2 e 6, em outra modalidade.

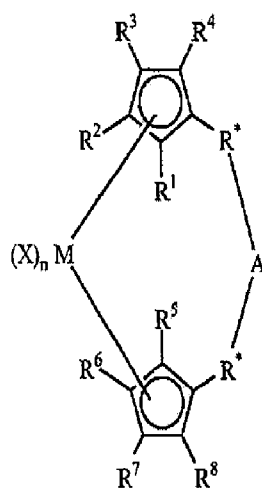
30 Em outro aspecto da invenção, o pelo menos um componente catalisador metalloceno pode ser descrito adicionalmente nas estruturas (Va), (Vb), (Vc), (Vd), (Ve) e (Vf):



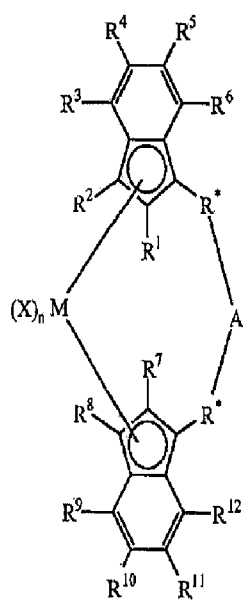
(Va-i)



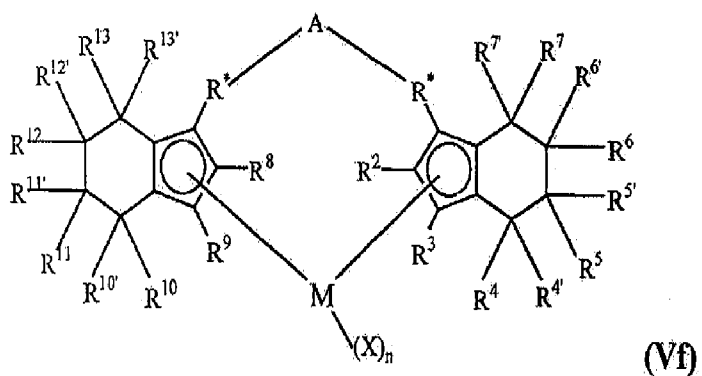
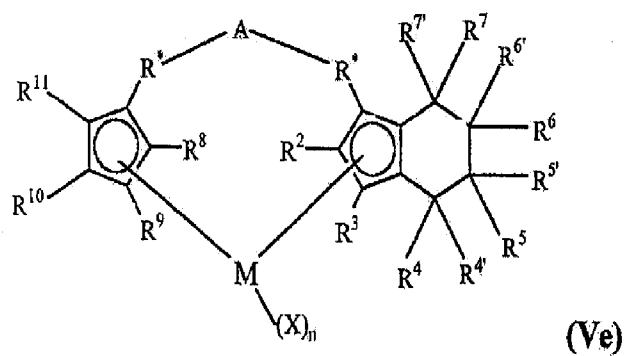
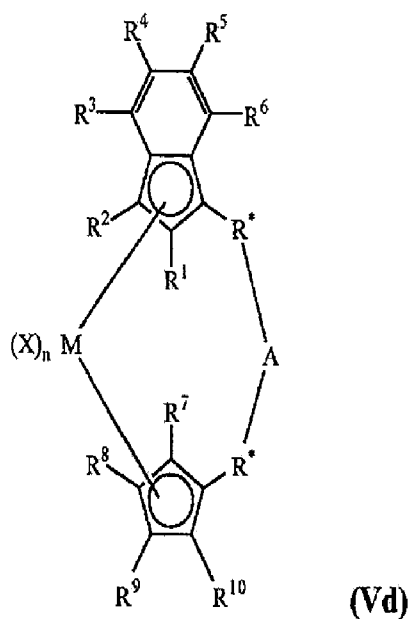
(Va-ii)



(Vb)



(Vc)



em que, nas estruturas (Va) a (Vf), M é selecionado no grupo que consiste em átomos do Grupo 3 ao Grupo 12, e é selecionado no grupo que consiste em átomos do Grupo 3 ao Grupo 10 em outra modalidade, e selecionado no grupo que consistem em átomos do grupo 3 ao Grupo 6 em outra modalidade, e

5 selecionado no grupo que consiste em átomos do Grupo 4 em outra modali-

dade, e selecionado no grupo que consiste em Zr e Hf em outra modalidade; e é Zr em outra modalidade; em que Q em (Va-ii) é selecionado no grupo que consiste em alquilenos, arilas, arilenos, alcóxis, arilóxilas, aminas, aril-aminas (como por exemplo, piridila), alquil-aminas, fosfinas, alquil-fosfinas, alquilas
 5 substituídas, arilas substituídas, alcóxis substituídas, arilóxis substituídas, a-
 minas substituídas, alquil-aminas substituídas, fosfinas substituídas, alquil-
 fosfinas substituídas, carbamatos, heteroalilas, carboxilatos (os exemplos não-
 limitativos de carbamatos e carboxilatos apropriados incluem acetato de trime-
 tila, acetato de trimetil, acetato de metil, p-toluato, benzoato, carbamato de
 10 dietila e carbamato de dimetila), alquilas fluoradas, arilas fluoradas, e carboxi-
 latos de alquila fluorados; em que os grupos saturados que definem Q com-
 preendem entre 1 e 20 átomos de carbono em uma modalidade; e em que os
 grupos aromáticos compreendem entre 5 e 20 átomos de carbono em uma
 modalidade; em que cada R^{*} é independentemente: selecionado no grupo que
 15 consiste em hidrocarbilenos e hidrocarbilenos que contêm heteroátomos em
 uma modalidade; e selecionado no grupo que consiste em alquilenos, alquile-
 nos substituídos e hidrocarbilenos que contêm heteroátomos em outra moda-
 lidade; e selecionado no grupo que consiste em alquilenos de C₁-C₂, alquile-
 nos de C₁-C₂ substituídos, e hidrocarbilenos de C₁-C₁₂ que contêm heteroá-
 20 tomos em outra modalidade; e selecionado no grupo que consiste em alquile-
 nos de C₁-C₄ em outra modalidade; e em que ambos grupos R^{*} são idênticos
 em outra modalidade na estrutura (Vb-f);

A é como descrito acima para (A) na estrutura (II), e é selecio-
 nado no grupo que consiste em uma ligação química, -O-, -S-, -SO₂-, -NR-,
 25 =SiR₂, =GeR₂, =SnR₂, -R₂SiSiR₂-, RP=, alquilenos de C₁-C₁₂, alquilenos de
 C₁-C₁₂ substituídos, hidrocarbonetos de C₄-C₁₂cíclicos divalentes de C₄-C₁₂ e
 grupos arila substituídos e não-substituídos em uma modalidade; e selecio-
 nado no grupo que consiste em hidrocarbonetos cíclicos de C₅-C₈, -CH₂CH₂-
 , =CR₂ e =SiR₂ em outra modalidade; e em que R é selecionado no grupo
 30 que consiste em alquilas, cicloalquilas, arilas, acóxis, flúor-alquilas e hidro-
 carbonetos que contêm heteroátomos, em uma modalidade; e R é selecio-
 nado no grupo que consiste em alquilas de C₁-C₆, fenilas substituídas, fenila,

e alcóxis de C₁-C₆ em outra modalidade; e R é selecionado no grupo que consiste em metóxi, metila, fenóxi e fenila, em outra modalidade;

Em que A pode estar ausente em ainda outra modalidade, em cujo caso cada R^{*} é definido como para R¹-R¹³;

5 cada X é como descrito acima em (I);

N é um número inteiro entre 0 e 4, e entre 1 e 3 em outra modalidade; e 1 ou 2 em ainda outra modalidade; e

R¹ a R¹³ (e R^{4'} até R^{7'} e R^{10'} até R^{13'}) são independentemente: selecionados no grupo que consiste em radical hidrogênio, radicais halogênio, alquilas de C₁-C₁₂, alquenilas de C₂-C₁₂, arilas de C₆-C₁₂, alquilarilas de C₇-C₂₀, alcóxis de C₁-C₁₂, flúor-alquilas de C₁-C₁₂, flúor-arilas de C₆-C₁₂, e hidrocarbonetos de C₁-C₁₂ que contêm heteroátomos, e seus derivados substituídos dos mesmos, em uma modalidade; selecionados no grupo que consiste em radical hidrogênio, radical flúor, radical cloro, radical bromo, alquilas de C₁-C₆, alquenilas de C₂-C₆, alquilarilas de C₇-C₁₈, flúor-alquilas de C₁-C₆, flúor-alquenilas de C₇-C₁₈, flúor-alquilarilas de C₇-C₁₈, em outra modalidade; e radical hidrogênio, radical flúor, radical cloro, grupos metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, t-butila, hexila, fenila, 2,6-dimetil-fenila, e 4-t-butil-fenila, em outra modalidade; em que grupos R adjacentes podem formar um anel, seja ele saturado, parcialmente saturado ou completamente saturado.

A estrutura do componente catalisador metalloceno representada por (Va) pode tomar muitas formas, tais como aquelas descritas, por exemplo, nas patentes n^{as} US 5.026.798, US 5.703.187 e US 5.747.406, incluindo um dímero ou estrutura oligomérica, tal como descrito, por exemplo, nas patentes n^{as} US 5.026.798 e US 6.069.213.

Em uma modalidade do metalloceno representado em (Vd), R¹ e R² formam um sistema anelar carbônico conjugado com 6 membros, que pode ou não ser substituído.

Os exemplos não-limitativos de componentes catalisadores metallocênicos, consistentes como a descrição aqui fornecida, incluem:

30 ciclopentadienil-zircônio X_n,
indenil-zircônio X_n,

- (1-metil-indenil)-zircônio X_n ,
 (2-metil-indenil)-zircônio X_n ,
 (1-propil-indenil)-zircônio X_n ,
 (2-propil-indenil)-zircônio X_n ,
 5 (1-butil-indenil)-zircônio X_n ,
 (2-butil-indenil)-zircônio X_n ,
 (metil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 tetraidroindenil-zircônio X_n ,
 (pentametil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 10 ciclopentadienil-zircônio X_n ,
 pentametil-ciclopentadienil-titânio X_n ,
 tetrametil-ciclopentadienil-titânio X_n ,
 1,2,4-trimetil-ciclopentadienil-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 15 dimetil-silil-(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)-(1,2,3-trimetil-
 ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)-(1,2-dimetil-ciclopentadienil)-
 zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)-(2-metil-ciclopentadienil)-
 20 zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(ciclopentadienil)-(indenil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(2-metil-indenil)-(fluorenil)-zircônio X_n ,
 difenil-silil-(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)-(3-propil-ciclopentadienil)-
 zircônio X_n ,
 25 dimetil-silil-(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)-(3-t-butil-ciclopentadienil)-
 zircônio X_n ,
 dimetil-germil-(1,2-dimetil-ciclopentadienil)-(3-isopropil-ciclopentadienil)-
 zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)-(3-metil-ciclopentadienil)-
 30 zircônio X_n ,
 difenil-metilideno-(ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-zircônio X_n ,
 difenil-metilideno-(ciclopentadienil)-(indenil)-zircônio X_n ,

- isopropilideno-bis-(ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 isopropilideno-(ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-zircônio X_n ,
 isopropilideno-(3-metil-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-zircônio X_n ,
 etileno-bis-(9-fluorenil)-zircônio X_n ,
- 5 meso-etileno-bis-(1-indenil)-zircônio X_n ,
 etileno-bis-(1-indenil)-zircônio X_n ,
 etileno-bis-(2-metil-1-indenil)-zircônio X_n ,
 etileno-bis-(2-metil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)-zircônio X_n ,
 etileno-bis-(2-propil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)-zircônio X_n ,
- 10 etileno-bis-(2-isopropil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)-zircônio X_n ,
 etileno-bis-(2-butil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)-zircônio X_n ,
 etileno-bis-(2-isobutil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)-zircônio X_n ,
 difenil-(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)-zircônio X_n ,
- 15 etileno-bis-(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-bis-(ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-bis-(9-fluorenil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-bis-(1-indenil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-bis-(2-metil-indenil)-zircônio X_n ,
- 20 dimetil-silil-bis-(2-propil-indenil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-bis-(2-butil-indenil)-zircônio X_n ,
 difenil-silil-bis-(2-metil-indenil)-zircônio X_n ,
 difenil-silil-bis-(2-propil-indenil)-zircônio X_n ,
 difenil-silil-bis-(2-butil-indenil)-zircônio X_n ,
- 25 dimetil-germil-bis-(2-metil-indenil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-bis-(tetraidroindenil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-bis-(tetrametil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-zircônio X_n ,
 difenil-silil-(ciclopentadienil)-(9-fluorenil)-zircônio X_n ,
- 30 difenil-silil-bis-(indenil)-zircônio X_n ,
 ciclotrimetileno-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 ciclotetrametileno-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopentadienil)-zircônio X_n ,

- ciclotrimetileno-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(2-metil-indenil)-zircônio X_n ,
 ciclotrimetileno-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(3-metil-ciclopentadienil)-
 zircônio X_n ,
 ciclotrimetileno-silil-bis-(2-metil-indenil)-zircônio X_n ,
- 5 ciclotrimetileno-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(2,3,5-trimetil-
 ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 ciclotrimetileno-silil-bis-(tetrametil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(N-t-butil-amido)-titânio X_n ,
 bis-(ciclopentadienil)-cromo X_n ,
- 10 bis-(ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(n-butil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(n-dodecil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(etil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(isobutil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
- 15 bis-(isopropil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(metil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(n-octil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(n-pentil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(n-propil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
- 20 bis-(trimetil-silil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(1,3-bis-(trimetil-silil)-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(1-etil-2-metil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(1-etil-3-metil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(pentametil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
- 25 bis-(1-propil-3-metil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(1-isobutil-3-metil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(1-propil-3-butil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
 bis-(1,3-n-butil-ciclopentadienil)-zircônio X_n ,
- 30 bis-(4,7-dimetil-indenil)-zircônio X_n ,
 bis-(indenil)-zircônio X_n ,
 bis-(2-metil-indenil)-zircônio X_n ,

- ciclopentadienil-indenil-zircônio X_n ,
 bis-(n-propil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 bis-(n-butil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 bis-(n-pentil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 5 bis-(n-propil-ciclopentadienil)-(n-butil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 bis-[(2-trimetil-silil-etil)-ciclopentadienil]-háfnio X_n ,
 bis-(trimetil-silil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 bis-(2-n-propil-indenil)-háfnio X_n ,
 bis-(2-n-butil-indenil)-háfnio X_n ,
 10 dimetil-silil-bis-(n-propil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 dimetil-silil-bis-(n-butil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 bis-(9-n-propil-fluorenil)-háfnio X_n ,
 bis-(9-n-butil-fluorenil)-háfnio X_n ,
 (9-n-propil-fluorenil)-(2-n-propil-indenil)-háfnio X_n ,
 15 bis-(1-n-propil-2-metil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 (n-propil-ciclopentadienil)-(1-n-propil-3-n-butil-ciclopentadienil)-háfnio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopropil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclobutil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopentil-amido)-titânio X_n ,
 20 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclohexil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(cicloheptil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclooctil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclononil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclodecil-amido)-titânio X_n ,
 25 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(cicloundecil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclododecil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(sec-butil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-octil-amido)-titânio X_n ,
 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-decil-amido)-titânio X_n ,
 30 dimetil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-octadecil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopropil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclobutil-amido)-titânio X_n ,

- metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopentil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclohexil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(cicloheptil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclooctil-amido)-titânio X_n ,
 5 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclononil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclodecil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(cicloundecil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclododecil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(sec-butil-amido)-titânio X_n ,
 10 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-octil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-decil-amido)-titânio X_n ,
 metil-fenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-octadecil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopropil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclobutil-amido)-titânio X_n ,
 15 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclopentil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclohexil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(cicloheptil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclooctil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclononil-amido)-titânio X_n ,
 20 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclodecil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(cicloundecil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(ciclododecil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(sec-butil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-octil-amido)-titânio X_n ,
 25 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-decil-amido)-titânio X_n ,
 difenil-silil-(tetrametil-ciclopentadienil)-(n-octadecil-amido)-titânio X_n ,
 e derivados dos mesmos.

O termo "derivados dos mesmos" significa qualquer substituição ou formação de anel, como descrito acima para as estruturas (Va-f); e substituição
 30 do metal "M" (Cr, Zr, Ti ou Hf) por um átomo selecionado no grupo que consiste em Cr, Zr, Hf e Ti; e substituição do grupo "X" por qualquer um entre alquilas de C_1 - C_5 , arilas de C_6 , alquilarilas de C_6 - C_{10} , flúor ou cloro; n é 1, 2 ou 3.

Contempla-se que os componentes dos catalisadores metallocenos acima incluem seus isômeros estruturais ou ópticos ou enantioméricos (mistura racêmica), e podem ser um enantiômero puro em uma modalidade.

Como aqui utilizado, um único componente catalisador metalloceno em ponte, assimetricamente substituído, que tem um isômero racêmico e/ou meso isômero, não constitui, ele próprio, pelo menos dois componentes catalisadores metallocenos em ponte diferentes. Em uma modalidade, os metallocenos aqui descritos estão na sua forma racêmica.

O "componente catalisador metalloceno" útil na presente invenção pode compreender qualquer combinação de qualquer "modalidade" aqui descrita.

Exemplos

Em certas modalidades (como descrito nos exemplos que se seguem) da invenção, o catalisador foi preparado da seguinte maneira: usou-se um material de suporte de sílica, Sílica Davison Sylopol® 955. As sílicas foram desidratadas em uma temperatura de 875 °C. Depois, para cada amostra, um catalisador não-metalloceno foi combinado com a sílica desidratada. Isto é, para cada amostra, 500 gramas da respectiva sílica desidratada foram adicionados a um frasco de 5 litros com fundo redondo e três gargalos, encerrado em uma caixa de luvas sob N₂. Depois, adicionou-se hexano (2.500 mL) ao frasco, fazendo uma pasta fluida de sílica/hexano. A pasta fluida foi aquecida até uma temperatura de 54°C sob agitação constante, e adicionou-se 380 gramas de uma solução de dibutil-magnésio a 15% em peso à pasta fluida durante um período de 20 min. A pasta fluida foi então deixada descansando por mais 30 min. Diluiu-se butanol (27,4 gramas) com hexano até o volume em um frasco volumétrico de 125 mL. Todos os 125 mL da solução diluída de butanol foram adicionados, sob a forma de gotas, ao frasco que contém a pasta fluida, e depois a pasta fluida foi mantida em uma temperatura de 54 °C por 30 min, sob agitação constante. A quantidade de butanol pode ser variada, dependendo das concentrações desejadas. Diluiu-se tetracloreto de titânio (41,0 g) com hexano, até o volume, em um frasco volumétrico de 125 mL. Todos os 125 mL da solução diluída de tetracloreto de titânio foram então adicionados, sob a forma de gotas,

ao frasco que contém a pasta fluida. Após a adição da solução, a pasta fluida foi deixada descansando por cerca de 30 min a uma temperatura de 54 °C. A pasta fluida foi então deixada resfriar até a temperatura ambiente.

O composto catalisador de metalloceno foi então adicionado à amostra de sílica desidratada tratada com tetracloreto de titânio. Em primeiro lugar, 673 g de uma solução a 30% em peso de metil-aluminoxano (MAO) em tolueno foram adicionados a um novo frasco em uma caixa de luvas sob N₂. 13,72 g do metalloceno difluoreto de bis-n-butil-ciclopentadienil-zircônio foram adicionados à solução de MAO, e a mistura foi agitada até que todos os sólidos estivessem dissolvidos. A seguir, a mistura de MAO/metalloceno foi adicionada lentamente ao frasco que contém a pasta fluida reativa de titânio previamente preparada durante um período de uma hora. Usou-se tolueno (50 mL) para lavar a mistura de MAO/metalloceno remanescente no frasco, para dentro do frasco que contém a pasta fluida reativa. A razão molar Al/Zr (Al do MAO) pode ficar na faixa entre 90 e 110; a razão molar de Ti/Zr era 6. Cada mistura resultante, que incluía a respectiva amostra de catalisador bimetalico foi então mantida na temperatura ambiente por um período de uma hora. Depois disso, cada mistura foi secada usando um vaporizador rotativo, e em seguida, removendo a maior parte dos hexanos usando uma pressão de vácuo de 21 mm de Hg a uma temperatura de 52 °C. O tolueno de alto ponto de ebulição foi removido subsequentelemente usando uma pressão de vácuo de 28 mm de Hg a uma temperatura de 70 °C. O catalisador bimetalico seco final apresenta uma cor marrom, como um sólido de escoamento livre. Cada amostra foi usada em uma corrida de polimerização separada, em um reator de fase gasosa, sob as condições identificadas nas Tabelas, para formar uma composição polimérica de polietileno. Este procedimento exemplificativo é capaz de ter sua escala aumentada em 250 a 1.000 vezes as quantidades listadas. Em cada caso, usou-se adição de água ao reator para estimular uma mudança nas condições da reação.

A Tabela 1 abaixo contém os dados usados na figura 2, relacionados à comparação de indicadores conducentes de hexeno. Os termos estão definidos no Exemplo 1.

Tabela 1

Dia/Hora	FR ₁	GR ₁	β	LI (Exemplo 1)	Razão de Produção do Polímero (t/h)	WF _{SBA}	LI _{SBA, T} (Exemplo Com- parativo 1)	LI _{simples} (Exemplo Com- parativo 2)
Dia 1 14:00	0,0135	0,0070	0,021407	1,9341	29,81	0,0070	1,937	1,940
Dia 1 14:08	0,0135	0,0070	0,021559	1,9343	29,60	0,0070	1,937	1,939
Dia 1 14:16	0,0135	0,0070	0,021347	1,9348	29,90	0,0070	1,937	1,939
Dia 1 14:24	0,0135	0,0070	0,020884	1,9352	30,57	0,0070	1,937	1,938
Dia 1 14:32	0,0135	0,0070	0,021626	1,9355	29,51	0,0070	1,937	1,938
Dia 1 14:40	0,0135	0,0070	0,021633	1,9357	29,50	0,0070	1,936	1,936
Dia 1 14:48	0,0135	0,0070	0,021458	1,9358	29,74	0,0070	1,936	1,932
Dia 1 14:56	0,0134	0,0070	0,021661	1,9357	29,46	0,0070	1,935	1,928
Dia 1 15:00	0,0134	0,0070	0,021603	1,9356	29,54	0,0070	1,935	1,926
Dia 1 15:08	0,0134	0,0070	0,021462	1,9348	29,74	0,0071	1,934	1,922
Dia 1 15:16	0,0134	0,0070	0,021553	1,9335	29,61	0,0071	1,933	1,928
Dia 1 15:24	0,0135	0,0070	0,021515	1,9318	29,66	0,0071	1,933	1,934
Dia 1 15:32	0,0135	0,0070	0,021207	1,9303	30,10	0,0071	1,933	1,939
Dia 1 15:40	0,0135	0,0070	0,021591	1,9299	29,56	0,0071	1,933	1,939
Dia 1 15:48	0,0135	0,0070	0,021764	1,9304	2,932	0,0071	1,933	1,939

Dia/Hora	FR1	GR1	β	LI (Exemplo 1)	Razão de Produção do Polímero (t/h)	WFSBA	LISBA, T (Exemplo Com- parativo 1)	Lisimples (Exemplo Com- parativo 2)
Dia 1 15:56	0,0135	0,0070	0,021891	1,9314	29,15	0,0071	1,933	1,939
Dia 1 16:00	0,0135	0,0070	0,021637	1,9319	29,49	0,0071	1,933	1,939
Dia 1 16:08	0,0135	0,0070	0,021745	1,9328	29,35	0,0071	1,933	1,940
Dia 1 16:16	0,0135	0,0070	0,021757	1,934	29,33	0,0071	1,934	1,940
Dia 1 16:24	0,0135	0,0070	0,021596	1,934	29,55	0,0071	1,934	1,9319
Dia 1 16:32	0,0135	0,0070	0,021835	1,935	29,22	0,0071	1,934	1,937
Dia 1 16:40	0,0135	0,0070	0,021953	1,935	29,06	0,0071	1,934	1,935
Dia 1 16:48	0,0135	0,0070	0,021657	1,935	29,47	0,0071	1,933	1,933
Dia 1 16:56	0,0135	0,0070	0,02167	1,935	29,45	0,0072	1,933	1,930
Dia 1 17:00	0,0135	0,0070	0,021569	1,935	29,59	0,0072	1,933	1,929
Dia 1 17:08	0,0135	0,0070	0,021343	1,934	29,90	0,0072	1,932	1,927
Dia 1 17:16	0,0134	0,0070	0,021389	1,933	29,84	0,0072	1,932	1,925
Dia 1 17:24	0,0135	0,0070	0,021062	1,932	30,31	0,0072	1,931	1,926
Dia 1 17:32	0,0135	0,0070	0,021567	1,931	29,59	0,0072	1,931	1,928
Dia 1 17:40	0,0135	0,0070	0,02146	1,930	29,74	0,0472	1,930	1,929
Dia 1 17:48	0,0136	0,0070	0,021715	1,929	29,39	0,0072	1,930	1,941

Dia/Hora	FR1	GR1	β	LI (Exemplo 1)	Razão de Produção do Polímero (t/h)	WFSBA	LISBA, T (Exemplo Com- parativo 1)	Lisimples (Exemplo Com- parativo 2)
Dia 1 17:56	0,0136	0,0070	0,021357	1,929	29,88	0,0072	1,931	1,949
Dia 1 18:00	0,0136	0,0070	0,021389	1,928	29,84	0,0073	1,931	1,949
Dia 1 18:08	0,0136	0,0070	0,021638	1,930	29,49	0,0073	1,932	1,949
Dia 1 18:16	0,0136	0,0070	0,021428	1,932	29,78	0,0073	1,933	1,943
Dia 1 18:24	0,0135	0,0070	0,021445	1,935	29,76	0,0073	1,933	1,937
Dia 1 18:32	0,0136	0,0070	0,021543	1,937	29,62	0,0073	1,933	1,941
Dia 1 18:40	0,0136	0,0070	0,0212	1,939	30,11	0,0073	1,936	1,946
Dia 1 18:48	0,0146	0,0070	0,021237	1,941	30,06	0,0074	1,939	2,089
Dia 1 18:56	0,0151	0,0070	0,020899	1,944	30,55	0,0074	1,953	2,159
Dia 1 19:00	0,0153	0,0070	0,021514	1,945	29,66	0,0074	1,960	2,200
Dia 1 19:08	0,0170	0,0070	0,020986	1,958	30,42	0,0074	1,988	2,440
Dia 1 19:16	0,0170	0,0072	0,020901	1,921	30,54	0,0074	1,946	2,358
Dia 1 19:24	0,0170	0,0072	0,021378	1,978	29,85	0,0074	1,970	2,364
Dia 1 19:32	0,0170	0,0076	0,021127	1,936	30,21	0,0074	1,893	2,238
Dia 1 19:40	0,0170	0,0076	0,021332	1,987	29,92	0,0075	1,916	2 2,39
Dia 1 19:48	0,0169	0,0078	0,021159	1,957	30,17	0,0075	1,867	2,159

Dia/Hora	FR1	GR1	β	LI (Exemplo 1)	Razão de Produção do Polímero (t/h)	WFSBA	LISBA, T (Exemplo Com- parativo 1)	LIsimples (Exemplo Com- parativo 2)
Dia 1 19:56	0,0169	0,0081	0,021244	1,937	30,05	0,0075	1,835	2,101
Dia 1 20:00	0,0169	0,0081	0,021179	1,949	30,14	0,0075	1,841	2,097
Dia 1 20:08	0,0169	0,0081	0,021732	1,968	29,36	0,0075	1,851	2,092
Dia 1 20:16	0,0170	0,0081	0,021562	1,963	29,57	0,0075	1,860	2,441
Dia 1 20:24	0,0169	0,0081	0,021106	1,994	30,24	0,0076	1,869	2,084
Dia 1 20:32	0,0170	0,0082	0,021624	2,003	29,51	0,0076	1,877	2,084
Dia 1 20:40	0,0170	0,0082	0,021511	2,010	29,67	0,0076	1,885	2,081
Dia 1 20:48	0,0170	0,0082	0,021689	2,019	29,42	0,0076	1,895	2,082
Dia 1 20:56	0,0170	0,0082	0,021601	2,028	29,54	0,0076	1,905	2,083
Dia 1 21:00	0,0171	0,0082	0,021262	2,032	30,02	0,0076	1,910	2,084
Dia 1 21:08	0,0171	0,0082	0,021542	2,039	29,62	0,0076	1,920	2,085
Dia 1 21:16	0,0171	0,0082	0,021459	2,045	29,74	0,0076	1,929	2,083
Dia 1 21:24	0,0171	0,0082	0,021087	2,051	30,27	0,0076	1,938	2,083
Dia 1 21:32	0,0169	0,0082	0,021581	2,055	29,57	0,0077	1,945	2,066
Dia 1 21:40	0,0170	0,0082	0,021759	2,059	29,33	0,0077	1,952	2,076
Dia 1 21:48	0,0171	0,0082	0,021134	2,060	29,91	0,0077	1,959	2,081

Dia/Hora	FR1	GR1	β	LI (Exemplo 1)	Razão de Produção do Polímero (t/h)	WFSBA	LISBA, T (Exemplo Com- parativo 1)	LIsimples (Exemplo Com- parativo 2)
Dia 1 12:56	0,0171	0,0082	0,021298	2,061	29,97	0,0077	1,966	2,080
Dia 1 22:00	0,0171	0,0082	0,021969	2,062	29,04	0,0077	1,969	2,079
Dia 1 22:08	0,0171	0,0082	0,02135	2,064	29,90	0,0077	1,975	2,078
Dia 1 22:16	0,0171	0,0082	0,021163	2,066	30,16	0,0077	1,981	2,085
Dia 1 22:24	0,0171	0,0082	0,021309	2,067	29,95	0,0077	1,986	2,077
Dia 1 22:32	0,0170	0,0082	0,021295	2,068	29,97	0,0077	1,991	2,072
Dia 1 22:40	0,0170	0,0082	0,021122	2,070	30,22	0,0077	1,995	2,070
Dia 1 22:48	0,0170	0,0082	0,020904	2,070	30,54	0,0078	1,999	2,067
Dia 1 22:56	0,0169	0,0082	0,021159	2,069	30,17	0,0078	2,002	2,060
Dia 9 23:00	0,0169	0,0082	0,021644	2,069	29,48	0,0078	2,004	2,060
Dia 1 23:08	0,0169	0,0082	0,021259	2,069	30,02	0,0078	2,007	2,059
Dia 1 23:16	0,0169	0,0082	0,021097	2,066	30,26	0,0078	2,009	2,055
Dia 1 23:24	0,0169	0,0082	4,021711	2,065	29,39	0,0078	2,011	2,054
Dia 1 23:32	0,0169	0,0082	0,020931	2,063	30,50	0,0078	2,013	2,053
Dia 1 23:40	0,0169	0,0082	0,020938	2,061	30,49	0,0078	2,015	2,053
Dia 1 23:48	0,0169	0,0082	0,020757	2,059	30,76	0,0078	2,017	2,053

Dia/Hora	FR1	GR1	β	LI (Exemplo 1)	Razão de Produção do Polímero (t/h)	WFSBA	LISBA, T (Exemplo Com- parativo 1)	Lisimples (Exemplo Com- parativo 2)
Dia 1 23:56	0,0169	0,0082	0,02118	2,057	30,14	0,0078	2,018	2,056
Dia 2 00:00	0,0170	0,0082	0,021148	2,056	30,18	0,0078	2,019	2,059
Dia 2 00:08	0,0170	0,0082	0,02086	2,055	30,60	0,0078	2,021	2,064
Dia 2 00:16	0,0171	0,0082	0,021048	2,054	30,33	0,0078	2,023	2,069
Dia 2 00:24	0,0171	0,0083	0,020762	2,054	30,75	0,0078	2,026	2,071
Dia 2 00:32	0,0171	0,0083	0,020585	2,055	31,02	0,0078	2,028	2,072
Dia 2 00:40	0,0170	0,0083	0,021164	2,057	30,16	0,0078	2,029	2,056
Dia 2 00:48	0,0170	0,0083	0,021141	2,058	30,19	0,0078	2,030	2,060
Dia 2 00:56	0,0170	0,0083	0,020613	2,058	30,98	0,0078	2,031	2,063
Dia 2 01:00	0,0171	0,0083	0,02084	2,057	30,63	0,0078	2,032	2,064
Dia 2 01:08	0,0171	0,0083	0,020809	2,057	30,68	0,0078	2,034	2,067
Dia 2 01:16	0,0171	0,0083	0,020805	2,057	30,69	0,0078	2,035	2,066
Dia 2 01:24	0,0171	0,0083	0,020742	2,057	30,78	0,0078	2,036	2,064
Dia 2 01:32	0,0170	0,0083	4,021093	2,059	30,26	0,0078	2,038	2,062
Dia 2 01:40	0,0171	0,0083	0,020356	2,061	31,37	0,0078	2,041	2,064
Dia 2 01:48	0,0171	0,0083	0,020753	2,063	30,76	0,0078	2,044	2,066

Dia/Hora	FR1	GR1	β	LI (Exemplo 1)	Razão de Produção do Polímero (t/h)	WFSBA	LISBA, T (Exemplo Com- parativo 1)	Lisimples (Exemplo Com- parativo 2)
Dia 2 01:56	0,0171	0,0003	0,02088	2,065	30,57	0,0078	2,046	2,068
Dia 2 02:00	0,0171	0,0082	0,020824	2,066	30,66	0,0078	2,048	2,069
Dia 2 02:08	0,0169	0,0082	0,020742	2,067	30,78	0,0078	2,050	2,055
Dia 2 02:16	0,0169	0,0082	0,02075	2,069	30,77	0,0078	2,051	2,051
Dia 2 02:24	0,0170	0,0082	0,021	2,070	30,40	0,0078	2,053	2,061
Dia 2 02:32	0,0171	0,0082	0,020547	2,069	31,08	0,0078	2,055	2,075
Dia 2 02:40	0,0170	0,0082	0,021241	2,068	30,05	0,0078	2,057	2,068
Dia 2 02:48	0,0170	0,0082	0,020717	2,070	30,82	0,0078	2,059	2,065
Dia 2 02:56	0,0169	0,0082	0,020429	2,071	31,26	0,0078	2,060	2,062
Dia 2 03:00	0,0169	0,0082	0,020788	2,072	30,71	0,0478	2,061	2,061
Dia 2 03:08	0,0170	0,0082	0,020895	2,073	30,55	0,0078	2,063	2,073
Dia 2 03:16	0,0170	0,082	0,020623	2,073	30,96	0,0078	2,065	2,070
Dia 2 03:24	0,0170	0,0082	0,02042	2,074	31,27	0,0078	2,067	2,072
Dia 2 03:32	0,0170	0,0082	0,021052	2,075	30,32	0,0078	2,068	2,070
Dia 2 03:40	0,0170	0,0082	0,020904	2,076	30,54	0,0078	2,070	2,074
Dia 2 03:48	0,0170	0,0082	0,020865	2,077	30,60	0,0078	2,071	2,079
Dia 2 03:56	0,0170	0,0082	0,020829	2,078	30,65	0,0078	2,073	2,082

Todos os exemplos que se seguem foram conduzidos em um reator de leito fluidizado em escala industrial, usando o sistema catalisador descrito acima, que inclui um metaloceno que compreende um difluoreto de bis-n-butil-ciclopentadienil-zircônio e tetracloreto de titânio, como discutido acima. A taxa de produção de polímero foi tipicamente de 25.000 a 35.000 kg/h. O monômero primário foi etileno, e o comonômero foi 1-hexeno. As concentrações em fase gasosa de H₂, etileno e 1-hexeno foram medidas usando um cromatógrafo de gás como analisador de gases. Os dados do índice de fluidez, I_{21,6}, foram obtidos de acordo com ASTM D1238-01, Procedimento B, na condição 190/21,6. I_{2,16} é determinado por ASTM D1238-01, Procedimento A, na condição 190/2,16. Determinações similares de índice de fluidez ou outras propriedades reológicas, usando outros protocolos de teste, tais como DIN, estão contemplados, usando determinações matemáticas análogas àquelas aqui delineadas, utilizando procedimentos ASTM. O uso de procedimentos ASTM é uma modalidade da invenção. As razões de H₂, água, etileno e 1-hexeno foram medidas medidores de fluxo convencionais ou medidores de fluxo mássico coriolis. FI_H é determinado a partir de fórmula:

$$FI_H = \ln (-0,33759 + 0,516577 \cdot \ln (I_{21,6}) - 0,01523 \cdot (I_{21,6}/I_{2,16}));$$

Esta fórmula foi derivada a partir de estudos de misturas, em que dois polímeros com I_{21,6} conhecido foram misturados entre si e depois I_{21,6} e I_{2,16} combinados foram medidos. O I_{21,6} conhecido do componente com peso molecular mais alto (o FI_H, por definição) foi correlacionado com as propriedades combinadas, para desenvolver a fórmula acima.

Exemplo 1: Indicador Conducente da Média Móvel Exponencialmente Ponderada do Tempo de Residência do Comonômero 1-Hexeno em uma Polimerização

Um indicador conducente calculado usando o cálculo/equação (mostrado como no LI Exemplo 1 na figura 2)

$$LI = \frac{FR_1}{GR_1} = \frac{(\beta)(FR_2) + (1 - \beta)(FR_3)}{GR_1} \quad (1a)$$

Em que GR₁ = valor presente da razão de gases comonômero/etileno (neste exemplo, usa-se a razão 1-hexeno/etileno) ou o valor presente da razão de gases hidrogênio/etileno no tempo T(agora) no reator,

determinado por análise da corrente de reciclagem. Nos exemplos que se seguem (Exemplos Comparativos 1 e 2, bem como este exemplo, Exemplo 1), usou-se a razão de 1-hexeno representando GR_1 .

Em que FR_1 = valor presente da taxa de fluxo da razão de comonômero/etileno ou o valor presente da razão hidrogênio/etileno, expressa como uma média móvel ponderada exponencialmente (EWMA) no tempo T. Nos exemplos que se seguem (Exemplo 1, Exemplos Comparativos 1 e 2), usou-se a razão de 1-hexeno/etileno representando FR_1 .

Em que FR_2 = a taxa de fluxo instantânea da taxa de fluxo de 1-hexeno/etileno t_d minutos antes da etapa de tempo T. Neste exemplo, t_d = 18 min, o que representa o tempo aproximado do ciclo de transporte da amostra do analisador do gás e $\frac{1}{2}$ do tempo de ciclo deste analisador.

Em que FR_3 = uma EWMA usando o tempo de residência de comonômero ou hidrogênio, t_d minutos antes da etapa de tempo T-1. Nos exemplos que se seguem, bem como este exemplo (Exemplo 1, Exemplos Comparativos 1 e 2), usou-se a razão de 1-hexeno/etileno representando FR_3 .

$\beta = 1 - \exp(-T/(\text{tempo de residência de comonômero}))$ = um fator ponderador exponencial ou constante de filtração (baseado no tempo de residência de comonômero ou hidrogênio no reator) (aqui tempo de residência de 1-hexeno foi usado) = $\exp(-\Delta t/\tau)$, em que Δt = a etapa de tempo escolhido para atualizar o cálculo de LI (tipicamente = 1 minuto), e τ = o tempo de residência da matéria-prima (tipicamente comonômero ou hidrogênio), que é usado para calcular o LI (novamente, neste caso, usou-se o tempo de residência de 1-hexeno); em que o indicador conducente LI (Exemplo 1) foi calculado usando os dados de processo da Tabela 1. O fator ponderador β baseou-se no tempo de residência de 1-hexeno no reator. A variável do reator que foi mudada foi a taxa de fluxo do comonômero (neste caso, 1-hexeno), FR, que foi mudada de 0,0135 para 0,0170 no Dia 1 do tempo, 1.900 horas. Os dados na Figura 2 ilustram a correlação relativamente monotônica entre o índice de fluidez FI e o indicador conducente. Deve-se assinalar que os padrões serrados estão relacionados à técnica de análise da cromatografia de gás e não do tratamento matemático dos dados. Ignorando o padrão serrado, pode-se ob-

servar que o indicador conducente do exemplo (LI Exemplo 1) está se movendo consistentemente na mesma direção que o índice de fluidez, um desempenho bem melhor do que pelos outros dois métodos de cálculo.

Exemplo Comparativo 1: Indicador Conducente da Média Móvel Exponencialmente Ponderada do Tempo de Residência do Polímero em uma Polimerização

O mesmo reator e os mesmos materiais do Exemplo 1 foram usados para preparar polímeros (novamente, os dados estão indicados na Tabela 1), mas o indicador conducente, LI (Exemplo Comparativo 1), usado para controlar a reação, baseou-se em um modelo matemático diferente, no qual o processo foi: (a) determinar uma taxa de fluxo, FR, dividindo a taxa de fluxo de um comonômero, 1-hexeno, pela taxa de fluxo do monômero, etileno, dentro do reator, e (b) determinar a razão das concentrações relativas instantâneas na fase gasosa, GR, da concentração de 1-hexeno dividida pela concentração de monômero (etileno), respectivamente, em uma corrente de gás de reciclagem no reator; e depois, definir uma única função indicadora conducente em média inversa simples (SBA), $LI_{SBA,T}$ como:

$$LI_{SBA,T} = \frac{(WF_{SBA} \times FR) + (1 - WF_{SBA}) \times SBA_{T-1}}{GR}$$

em que $LI_{SBA,T}$ é a Média Inversa Simples do indicador conducente, em que o fator ponderador WF baseia-se no tempo de residência médio do polímero no reator em um período de tempo T durante a reação; $WF_{SBA} = 1 - \exp(-T/(\text{tempo de residência do polímero}))$.

Em que tempo de residência do polímero = peso do polímero no reator/taxa de produção do polímero.

FR é a taxa de fluxo média de 1-hexeno e etileno dentro do reator; GR é a razão das concentrações relativas instantâneas na fase gasosa, do 1-hexeno e etileno na corrente de reciclagem de gás do sistema do reator; WF_{SBA} foi o fator ponderador que depende do tempo de residência do polímero no reator; e SBA_{T-1} é o valor da média inversa simples durante o período de tempo anterior.

Este indicador conducente (LI (Exemplo Comparativo 1)) está

ilustrado na Figura 2, e como se pode observar a partir da figura, ele é bem mais lento para processar mudanças do que o indicador conducente do Exemplo 1 (LI Exemplo 1).

Exemplo Comparativo 2 - Indicador Conducente Simples (Taxa de fluxo/Razão de Gases)

A Figura 2 ilustra adicionalmente outra função LI, LI_{simples} (Exemplo Comparativo 2), baseada em razões simples de composições de gases e taxas de fluxo de comonômero dentro do reator, sem qualquer cálculo de média ou retardamentos de tempo. Este exemplo baseia-se no LI descrito no documento WO 03/044061. Este exemplo ilustra que sem ponderação matemática apropriada, este valor de indicador conducente simples ultrapassa os valores previstos do índice de fluidez e pode-se inferir a partir desses resultados que um reator que opera baseado no controle deste indicador conducente (LI_{simples} (Exemplo Comparativo 2)) produziria um produto polimérico que tem valor comercial reduzido, pois uma fração considerável do produto não atenderia à especificação para índice de fluidez, FI. A especificação do FI requer tipicamente que o FI fique dentro de 20% do alvo para obter um pleno valor comercial.

Os indicadores conducentes foram determinados em função do tempo, em intervalos de 8 minutos, durante o curso medido da reação. A Tabela 1 indica a mesma tendência que fica evidente no gráfico da Figura 2.

O índice de fluidez, $I_{21,6}$, e o índice de plastificação, $I_{2,16}$, foram medidos em vários pontos no tempo, retirando uma amostra do produto polimérico no tempo correspondente. Os resultados comparativos dos três Lis discutidos imediatamente acima em relação ao índice de fluidez, FI, de um copolímero de etileno/1-hexeno estão indicados na Figura 2 em conjunto com os dados do indicador conducente para os três Lis, para ilustrar o comportamento inesperadamente positivo do método de LI da invenção (LI Exemplo 1) em prever o FI, comparado com o resultado dramaticamente extrapolativo para a mudança em FI do LI simples de concentração de monômero e fluxo de gases (LI simples (Exemplo Comparativo 2)) e o resultado preditivo negativo do LI_{SBA} (Exemplo Comparativo 1) baseado nos tempos de residência do polímero sobre o FI.

Na Figura 2, as mudanças nos indicadores conducentes ficam

evidentes logo depois da mudança na taxa de fluxo do comonômero (1-hexeno), FR, que foi mudado de 0,0135 para 0,0170 no Dia 1 do tempo, 1.900 horas. Entretanto, a mudança completa no índice de fluidez do produto polimérico só fica evidente bem depois (Dia 2, 2.000 horas). Isto ilustra o benefício de usar um indicador conducente, particularmente o indicador conducente da invenção do Exemplo 1, para o controle de FI no reator, ao invés de aguardar os resultados de FI medidos. Além disso, os pontos de dados de fluxo são colocados no tempo em que a amostra do polímero foi retirada. A determinação do índice de fluidez em um laboratório durou realmente aproximadamente mais 1 a 2 horas. Assim sendo, sem o indicador conducente, muito mais polímero fora de especificação seria produzido nas 1 a 2 horas que levam para analisar as amostras de índice de fluidez, e por isto o tempo adicional causado pelo atraso do processo depois que a ação corretiva é feita.

Como assinalado na figura 2, o indicador conducente baseado em um fator ponderador, usando o tempo de residência do comonômero (LI Exemplo 1) é bem mais preciso e preditivo do que o indicador conducente baseado no fator ponderador que usa o tempo de residência do polímero (LI SBA,T (Exemplo Comparativo 1)), o qual, por sua vez, é bem mais preciso e preditivo do que o indicador conducente que não usa qualquer cálculo de média (LI, simples (Exemplo Comparativo 2)). Como pode ser observado a partir da Figura 2, usando o Indicador Conducente (LI_{SBA} Exemplo Comparativo 1) resulta em um indicador que é substancialmente diferente e talvez ilusório em comparação com o indicador conducente (LI Exemplo 1) de modalidades da presente invenção. A diferença entre LI_{SBA} (Exemplo Comparativo 1) e o indicador conducente da invenção (LI Exemplo 1) é uma diferença de técnica de cálculo de média.

Exemplo 3 - Impacto de uma mudança na Razão de Gases H₂/C₂ (hidrogênio/etileno) sobre o Ponto de Ajuste do Indicador Conducente

O exemplo que se segue refere-se a procedimentos de polimerização em fase gasosa, conduzidos em um reator de leito fluidizado, ilustrando o método para calcular um valor-alvo desejado do indicador conducente (LI_T), a fim de controlar um reator de polimerização em fase gasosa, e desta forma, controlar as propriedades de um produto polimérico.

Tabela 2. Alvos de Indicadores Conducentes Simulados

Tempo de Processo	Hora da Amostragem	F, I21,6	MI, 12,16	FI _T	LI	LI _P	Razão Molecular H2/C2	Razão Molecular H2/C2, SBA	FI _{Ho}	LI-alvo, Exemplo Comparativo 4	FIH	LI-alvo, Exemplo 3, com impacto de FI _H
Dia 3 12:00				9,000	1,77	1,76	0,0090	0,0090	0,50	1,801	0,50	1,801
Dia 3 10:35	Dia 3 10:35	8,13	0,086	9,000	1,77	1,75	0,0090	0,0089	0,496	1,791	0,44	1,793
Dia 3 09:00	Dia 3 09:00	8,62	0,082	9,000	1,75	1,77	0,0090	0,0089	0,441	1,714	0,46	1,712
Dia 3 06:30	Dia 3 06:30	10,20	0,095	9,000	1,77	1,78	0,0090	0,0089	0,463	1,748	0,50	1,744
Dia 3 04:05	Dia 3 04:05	9,34	0,094	9,000	1,78	1,77	0,0090	0,0089	0,497	1,730	0,51	1,731
Dia 3 02:25	Dia 3 02:25	9,64	0,097	9,000	1,78	1,77	0,0090	0,0088	0,510	1,686	0,45	1,685
Dia 3 00:30	Dia 3 00:30	10,40	0,095	9,000	1,77	1,76	0,0090	0,0088	0,452	1,800	0,52	1,798
Dia 2 22:30	Dia 2 22:30	8,33	0,090	9,000	1,76	1,76	0,0090	0,0088	0,517	1,793	0,52	1,769
Dia 2 20:30	Dia 2 20:30	8,87	0,092	9,000	1,75	1,79	0,0090	0,0084	0,505	1,680	0,47	1,638
Dia 2 18:35	Dia 2 18:35	11,80	0,103	9,000	1,79	1,83	0,0090	0,0077	0,446	1,855	0,47	1,843
Dia 2 16:10	Dia 2 16:10	8,73	0,085	9,000	1,83	1,84	0,0079	0,0076	0,459	1,833	0,39	1,826
Dia 2 14:30	Dia 2 14:30	8,83	0,078	9,000	1,83	1,82	0,0077	0,0075	0,388	1,951	0,43	1,952
Dia 2 12:35	Dia 2 12:35	7,16	0,072	9,000	1,83	1,83	0,0075	0,0074	0,432	1,878	0,42	1,871
Dia 2 10:35	Dia 2 10:35	8,12	0,076	9,000	1,83	1,82	0,0073	0,0073	0,415	1,834	0,38	1,825
Dia 2 08:25	Dia 2 08:25	8,73	0,076	9,000	1,81	1,82	0,0071	0,0072	0,378	1,830	0,40	1,824
Dia 2 06:30	Dia 2 06:30	8,84	0,079	9,000	1,82	1,82	0,0069	0,0071	0,400	1,826	0,41	1,819
Dia 2 04:05	Dia 2 04:05	8,86	0,080	9,000	1,82	1,82	0,0068	0,0070	0,408	1,829	0,41	1,827
Dia 2 02:30	Dia 2 02:30	8,82	0,080	9,000	1,82	1,82	0,0068	0,0070	0,410	1,833	0,36	1,834
Dia 2 00:35	Dia 2 00:35	8,74	0,074	9,000	1,82	1,82	0,0068	0,0070	0,362	1,830	0,39	1,829
Dia 1 22:40	Dia 1 22:40	8,80	0,078	9,000	1,82	1,82	0,0068	0,0070	0,393	1,834	0,39	1,832

A Tabela 2 fornece os dados usados para construir a Figura 3.

Os primeiros dados de LI, baseados nos parâmetros operacionais presentes e passados do reator, são obtidos, e as análises passadas de um produto polimérico produzido no reator sob os parâmetros indicadores
 5 conducentes passados também são obtidas, e depois, um novo $LI_{alvo} = LI_T$ melhor é calculado, o qual refere-se a um futuro produto polimérico desejado, em que o LI_T é definido como:

$$LI_T = (\ln (FI_T) - A_1 - C'_1 \times FI_H)/C'_2;$$

$$\text{em que } A_1 = \ln (FI_O) - C'_2 \times LI_P - C'_1 \times FI_{HO};$$

10 em que: FI_T = índice de fluidez-alvo de um produto polimérico que é desejado depois do ajuste das condições da reação para um novo indicador conducente. FI_O é o índice de fluidez medido do polímero total produzido de acordo com as condições do indicador conducente anterior no reator; FI_{HO} é o índice de fluidez do polímero com peso molecular mais alto, medido ou
 15 calculado no polímero produzido de acordo com as condições do indicador conducente anterior; C'_1 é uma constante relacionada ao sistema catalisador, neste caso igual a 3,386; LI_P , ou o indicador conducente anterior, é o indicador conducente calculado por uma técnica de média inversa simples (SBA), a partir do período de tempo anterior para o tempo em que as medições de FI_O e FI_{HO} são realizadas. FI_H é o índice de fluidez do polímero com
 20 peso molecular mais alto previsto para ser produzido pelo sistema catalisador sob as condições correntes do reator, na hora em que o LI_T é recalculado. Neste caso, a previsão de FI_H foi responsável pela mudança em H_2/C_2 que estava ocorrendo. C'_2 é uma constante relacionada ao sistema catalisador, neste caso igual a 1,863. Pelo menos um parâmetro do reator é ajusta-
 25 do para mudar o indicador conducente na direção do novo LI_T , utilizando o monômero etileno e o comonômero hexeno, resultando na produção de um produto polimérico baseado em polietileno. Neste exemplo específico, a razão hidrogênio/etileno é mudada para atingir este resultado.

30 O leito fluidizado foi feito de grânulos de polímero. Durante cada corrida, as correntes de alimentação de gases, de etileno e hidrogênio, foram introduzidas a montante do leito do reator para dentro de uma linha de

gás de reciclagem. As injeções foram a montante do trocador de calor e do compressor da linha de reciclagem. O hexeno e o isopentano líquidos foram introduzidos para dentro do leito fluidizado. O trimetil-alumínio foi adicionado antes do leito do reator, para dentro de uma linha de gás de reciclagem, na
 5 forma gasosa ou líquida. Os fluxos individuais de etileno, hidrogênio e comonômero hexeno foram controlados para manter as condições-alvo do reator. As concentrações dos gases foram medidas por um cromatógrafo em linha.

Em cada corrida, o catalisador bimetálico sustentado foi injetado
 10 diretamente para dentro do leito fluidizado, usando nitrogênio purificado. As taxas de injeção de catalisador foram ajustadas para manter uma taxa de produção aproximadamente constante. Em cada corrida, o catalisador usado foi produzido com sílica desidratada a 875°C, e composto de metalloceno, Cp_2MX_2 , em que cada Cp é um anel ciclopentadienila substituído com n-butila,
 15 M é zircônio, e X é fluoreto. A fonte de titânio foi $TiCl_4$.

Durante cada corrida, o leito reativo de partículas poliméricas em crescimento foi mantido em um estado fluidizado por um fluxo contínuo de gás de alimentação e de reciclagem, de reposição, através da zona de reação. Cada corrida utilizou uma temperatura-alvo do reator ("Temperatura do
 20 Leito"), tipicamente uma temperatura do reator de cerca de 95 °C (203 °F). Durante cada corrida, a temperatura do reator foi mantida em um nível aproximadamente constante, ajustando (para cima ou para baixo) a temperatura do gás de reciclagem para se adaptar a quaisquer mudanças na taxa de geração de calor devido à polimerização.

25 O reator ficou estável com uma razão molar de H_2/C_2 de 0,0068. Na HORA 1 (na Tabela 2, Dia 2, 06h:30), e indicado na Figura 3, a razão molar H_2/C_2 começou a ser aumentada, com H_2/C_2 atingindo 0,0090 na HORA 2 (na Tabela 2, Dia 2, 18h:35). Este aumento causou uma interferência no desempenho estável do reator, como pode ser observado a partir
 30 do grupo do gráfico superior (LI-alvo, (Exemplo Comparativo 4); LI_P Exemplo 3; e LI-alvo, Exemplo 3 com FI_H impacto), e a partir do grupo do gráfico inferior (FI e FI-alvo) na figura 3. Usando o algoritmo aperfeiçoado para determi-

nar o ponto de ajuste do Indicador Conducente, neste caso LI-alvo Exemplo 3 com impacto de FI_H , o reator teria se estabilizado mais rapidamente. O algoritmo aperfeiçoado prevê que o ponto de ajuste de LI deve ser diminuído. Comparando os requisitos de LI antes e depois da mudança, observa-se que

5 o algoritmo aperfeiçoado estava correto; o LI-alvo no início do intervalo de tempo indicado na Figura 3 é mais alto do que o LI-alvo no final deste intervalo de tempo.

Exemplo Comparativo 4 - Ação de Controle sem Qualquer Ajuste do Ponto de Ajuste do Indicador Conducente, Usando FI_H

10 O reator ficou estável com H_2/C_2 na mesma razão molar e tempos do Exemplo 3. Na HORA 1, como discutido no Exemplo 3 acima, a razão molar H_2/C_2 começou a ser aumentada, com H_2/C_2 atingindo o nível na HORA 2, também como discutido no Exemplo 3. Este aumento causou uma interferência no desempenho estável do reator. O FI do produto, medido em

15 laboratório, diminuiu até valores abaixo do alvo, e depois aumentou até valores acima do alvo, antes de estabilizar (como observado na Figura 3 para FI). Estas mudanças de FI foram significativas o suficiente para afetar o desempenho do produto e produziram produto fora de especificação que tem um valor substancialmente menor do que o produto com especificação superior. O ponto de ajuste do indicador conducente neste exemplo (ilustrado

20 como LI-alvo (Exemplo Comparativo 4) na figura 3) não foi ajustado antes de cerca de 10 horas depois da HORA 1. Este indicador conducente está indicado na Figura 3 como "LI-alvo, Exemplo Comparativo 4". Este ajuste tardio exacerbou as oscilações em FI.

25 Exemplo 5 - Impacto de Mudanças em FI_H sobre o Ponto de Ajuste do Indicador Conducente

O exemplo que se segue ilustra o efeito dramático que as mudanças em FI_H têm sobre o ponto de ajuste do Indicador Conducente. Caso as mudanças de FI_H não sejam consideradas, o reator produz polímero de

30 valor mais baixo.

Este exemplo indica dados a partir do mesmo sistema de reação e catalisador que foram usados no Exemplo 3. Os dados indicados na Tabe-

- la 3 representam condições médias durante um período de várias horas. A figura 4 ilustra os dados da Tabela 3 na forma gráfica. A Tabela 3 e a figura 4 indicam claramente que à medida que FI_H aumenta, o LI deve ser mais baixo para produzir grânulo $I_{21,6}$ próximo do alvo de 10. O LI neste exemplo
- 5 baseia-se em taxas de alimentação de 1-hexeno para etileno e de gases.

Tabela 3. Impacto de FI_H sobre o Indicador Conducente

Temp		Dia 1 22:00	Dia 2 8:00	Dia 3 5:00	Dia 3 20:00	Dia 4 6:00	Dia 5 7:30	Dia 5 22:00	Dia 6 10:00
Parâmetros Principais do Reator	Unidades								
Taxa de Produção	Ton/h	12,27	11,39	10,30	33,21	34,46	36,15	36,76	35,31
Pressão parcial de Etileno	bara	11,18	11,12	11,01	14,15	14,08	14,08	13,98	13,96
Razão Molar H_2/C_2 no gás de ciclo	mol/mol	0,0111	0,0111	0,0110	0,0111	0,0090	0,0070	0,0070	0,0070
Taxa de Alimentação do Co-catalisador	ppm em peso	101	110	123	115	115	115	116	120
Grânulo $I_{21,6}$ (FI)	dg/min	19,68	13,46	10,50	9,91	8,90	8,74	8,68	8,73
Grânulo $I_{2,16}$	dg/min	0,07	0,09	0,09	0,11	0,10	0,08	0,08	0,08
FI_H , calculado	dg/min	0,315	0,304	0,427	0,604	0,562	0,451	0,458	0,448
Indicador Conducente de C6		2,28	2,20	2,06	1,57	1,56	1,66	1,60	1,60

- Embora a presente invenção tenha sido descrita e ilustrada fazendo referência a algumas modalidades, os versados nessas técnicas devem avaliar que a invenção pode ser submetida a muitas variações diferentes não ilustradas neste relatório descritivo. Por estas razões, portanto, deve-se fazer referência unicamente às reivindicações apensadas com o propósito de determinar o escopo da presente invenção. Além disso, certas ca-
- 10

racterísticas da presente invenção estão descritas em termos de um conjunto de limites numéricos superiores e um conjunto de limites numéricos inferiores. Deve-se entender que as faixas formadas por qualquer combinação destes limites estão dentro do escopo da invenção, a menos que diferentemente
5 mente indicado.

A menos que diferentemente indicado, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, propriedades, condições de reação, e assim por diante, usados no relatório descritivo e nas reivindicações, devem ser entendidos como aproximações baseadas nas propriedades desejadas, que se buscam obter pela presente invenção, e no erro de medição, e
10 devem ser pelo menos interpretados à luz do número de dígitos significativos relatados e aplicando técnicas usuais de arredondamento. Não obstante o fato de que as faixas e valores numéricos que estabelecem o escopo amplo da invenção serem aproximações, os valores numéricos enunciados estão
15 relatados tão precisamente quanto possível.

Todos documentos de precedência são aqui inteiramente incorporados como referência para todas jurisdições nas quais tal incorporação é permitida. Além disso, todos documentos aqui citados, incluindo procedimentos de testes, são aqui inteiramente incorporados como referência para todas
20 jurisdições nas quais tal incorporação é permitida.

Vários nomes comerciais usados aqui são indicados pelo símbolo[®], indicando que os nomes podem estar protegidos por certos direitos de marca registrada. Alguns dos nomes podem também estar como marcas registradas em várias jurisdições.

Embora a presente invenção e suas vantagens tenham sido descritas detalhadamente, deve-se entender que várias mudanças, substituições e alterações podem ser feitas neste caso, sem fugir do escopo da invenção como definido pelas reivindicações apensadas. Além disso, não se pretende que o escopo do presente pedido de patente esteja limitado às
25 modalidades específicas do processo, máquina, fabricação, composição de matéria, meio, métodos e etapas descritas no relatório descritivo. Como se
30 poderá avaliar facilmente a partir do relatório descritivo, os processos, má-

- quinas, fabricação, composições de matéria, meios, métodos, ou etapas, existentes atualmente ou a serem desenvolvidos posteriormente, que realizam substancialmente a mesma função ou atingem substancialmente o mesmo resultado que as modalidades correspondentes aqui descritas, podem ser utilizados. Conseqüentemente, as reivindicações apensadas pretendem incluir dentro do seu escopo tais processos, máquinas, fabricação, composições de matéria, meios, métodos ou etapas.
- 5

REIVINDICAÇÕES

1. Método para calcular um valor-alvo de indicador conducente (LI_T) para controlar um reator de polimerização, e desta forma, controlar as propriedades de um produto polimérico produzido dentro dele, em que as
5 ditas propriedades compreendem o índice de fluidez (FI), determinado por ASTM D1238-01, Procedimento B, condição 190/21,6, sendo o dito método caracterizado pelo fato de que compreende: (a) calcular um alvo de indicador conducente (LI_T) que corresponde a um produto polimérico-alvo, em que o dito alvo de indicador conducente (LI_T) é definido como:

10
$$LI_T = (\ln (FI_T) - A_1 - C'_1 \times FI_H)/C'_2;$$

em que FI_T é o índice de fluidez-alvo do polímero que vai ser produzido depois do ajuste das condições da reação para um novo indicador conducente (o índice de fluidez é determinado por ASTM D1238-01, Procedimento B, na condição 190/21,6); em que:

15
$$A_1 = \ln (FI_O) - C'_2 \times LI_P - C'_1 \times FI_{HO}; \text{ e}$$

em que FI_O é o índice de fluidez medido do polímero produzido de acordo com as condições indicadoras conducentes anteriores do reator;

em que C'_1 é uma constante relacionada ao sistema catalisador; em que LI_P é o indicador conducente calculado por uma técnica de média exponencialmente ponderada a partir do período de tempo anterior para o tempo após o
20 qual FI_O e FI_{HO} foram medidos, LI_P sendo uma média móvel exponencialmente ponderada do LI, calculado com um fator ponderador, $\lambda = 1 - \exp(-\Delta t/(\text{tempo de residência do polímero}))$, baseado no tempo de residência do polímero no reator, o cálculo sendo $LI_P = (\lambda \times LI) + (1 - \lambda) \times LI_{T-1}$;

25 em que FI_{HO} é o índice de fluidez do polímero de peso molecular mais alto, medido no polímero produzido de acordo com as condições do indicador conducente anterior, determinado com a fórmula:

$$FI_{HO} = \ln (-0,33759 + 0,516577 \times \ln (I_{21,6}) - 0,01523 \times (I_{21,6}/I_{2,16}));$$

em que FI_H é o índice de fluidez do polímero com peso molecular mais alto
30 produzido pelo sistema catalisador sob os parâmetros correntes do reator, estimado a partir de modelos que indicam mudanças em FI_H , baseado nas mudanças nas condições do reator;

C'_2 é uma constante relacionada ao sistema catalisador; e

(b) mudar pelo menos um parâmetro do reator para ajustar o indicador conducente na direção do valor-alvo do indicador conducente.

2. Método para calcular um valor-alvo de indicador conducente (LI_T) para controlar um reator de polimerização, e desta forma, controlar as propriedades de um produto polimérico produzido dentro dele, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) calcular um alvo de indicador conducente (LI_T), em que o dito alvo de indicador conducente (LI_T) é determinado por:

$$LI_T = LI_P + C'_4 + C'_3 \times (FI_H - FI_{HO});$$

em que C'_3 e C'_4 são constantes relacionadas ao sistema catalisador;

em que LI_P é o indicador conducente calculado a partir do período de tempo anterior para o tempo que as amostras nas quais FI_{HO} foi medido,

em que FI_{HO} é um índice de fluidez de uma parte com peso molecular mais alto do dito polímero, medido no polímero produzido de acordo com as condições indicadoras conducentes anteriores, determinado por:

$$FI_{HO} = \ln (-0,33759 + 0,516577 \cdot \ln (I_{21,6}) - 0,01523 \cdot (I_{21,6}/I_{2,16}));$$

em que FI_H é um índice de fluidez da parte com peso molecular mais alto do polímero produzido pelo sistema catalisador sob os parâmetros correntes do reator, estimado a partir de modelos que indicam mudanças em FI_H , baseado em mudanças nas condições do reator; e

(b) mudar pelo menos um parâmetro do reator para ajustar o indicador conducente na direção de um novo alvo.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que C'_1 é 3,4, e C'_2 é 1,9.

4. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a polimerização compreende ainda etileno e opcionalmente uma alfa-olefina, e o produto polimérico é um polímero de polietileno.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o dito reator de polimerização é selecionado no grupo que consiste em um reator de solução, um reator de pasta fluida em circuito fechado, um reator supercrítico em circuito fechado, ou um reator

de leito fluidizado em fase gasosa.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a dita polimerização compreende ainda um catalisador bimetálico.

5 7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o indicador conducente é determinado por:

$$LI = \frac{FR_1}{GR_1} = \frac{(\beta)(FR_2) + (1 - \beta)(FR_3)}{GR_1} \quad (1a)$$

em que GR_1 = valor presente da razão de gases comonômero/etileno ou o valor presente da razão de concentração hidrogênio/etileno no tempo T no reator, determinado por análise da corrente de reciclagem;

10 em que FR_1 é o valor presente da taxa de fluxo da razão de comonômero/etileno ou o valor presente da razão hidrogênio/etileno, expressa como uma média móvel ponderada exponencialmente (EWMA) no tempo T;

em que FR_2 é a taxa de fluxo instantânea td minutos antes da etapa de tempo T;

15 em que FR_3 é uma EWMA usando o tempo de residência de comonômero ou hidrogênio, td minutos antes da etapa de tempo T-1;

em que $\beta = 1 - \exp(-T/(\text{tempo de residência de comonômero})) = \exp(-\Delta t/\tau)$;

em que Δt = a etapa de tempo escolhido para atualizar o cálculo de LI;

em que τ = o tempo de residência de um entre o comonômero ou hidrogênio,

20 que é usado para calcular o LI, desde que o comonômero dissolvido no produto polimérico esteja incluído no dito comonômero usado para calcular LI.

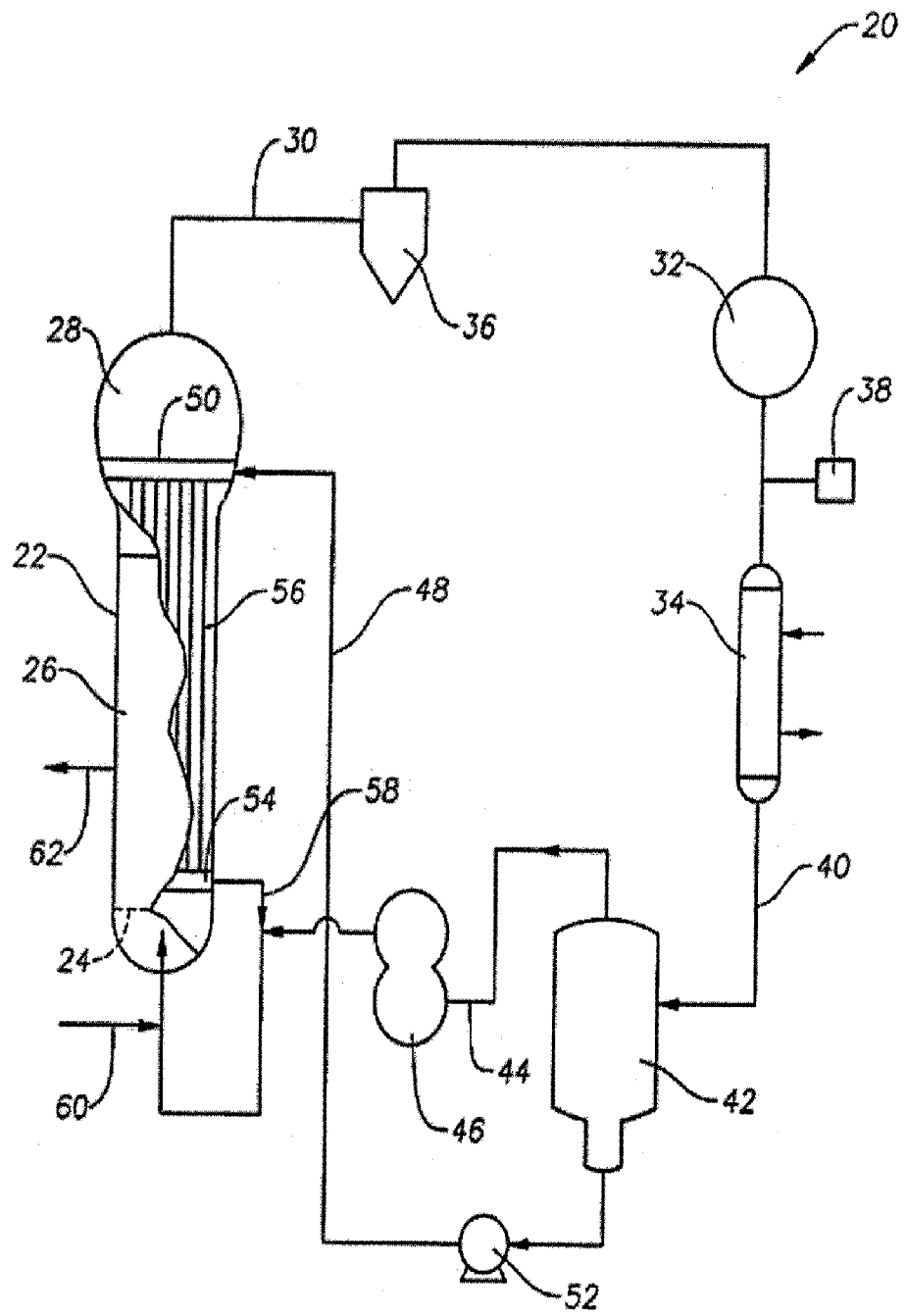
8. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o indicador conducente anterior, LI_P , baseia-se na razão da taxa de fluxo de monômero e hidrogênio ou comonômero, dividido pelas razões das concentrações de monômero e hidrogênio ou comonômero no reator, sem uma compensação específica dinâmica ou média.

9. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o LI_T e o LI_P baseiam-se no monômero etileno e hidrogênio.

10. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o LI_T e o LI_P baseiam-se no monômero etileno e em 1-hexeno e/ou 1-butenos como comonômero.

11. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as etapas do método são realizadas por controles automáticos, manuais ou uma combinação de controles automáticos e manuais.

5 12. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um parâmetro do reator é selecionado no grupo que consiste em razão de alimentação do monômero, razões de alimentação de comonômero, razões de alimentação de catalisador, razões de alimentação de co-catalisador, razão de alimentação de hidrogênio, temperatura do reator, pressão parcial do monômero, pressão parcial de comonô-
10 mero, pressão parcial de hidrogênio, razão de alimentação de água, razão de alimentação de dióxido de carbono, razão de alimentação de impurezas, razão de alimentação de agente de condensação, razão de alimentação de álcool isopropílico, razão de alimentação de oxigênio, e combinações das mesmas.

**Fig. 1**

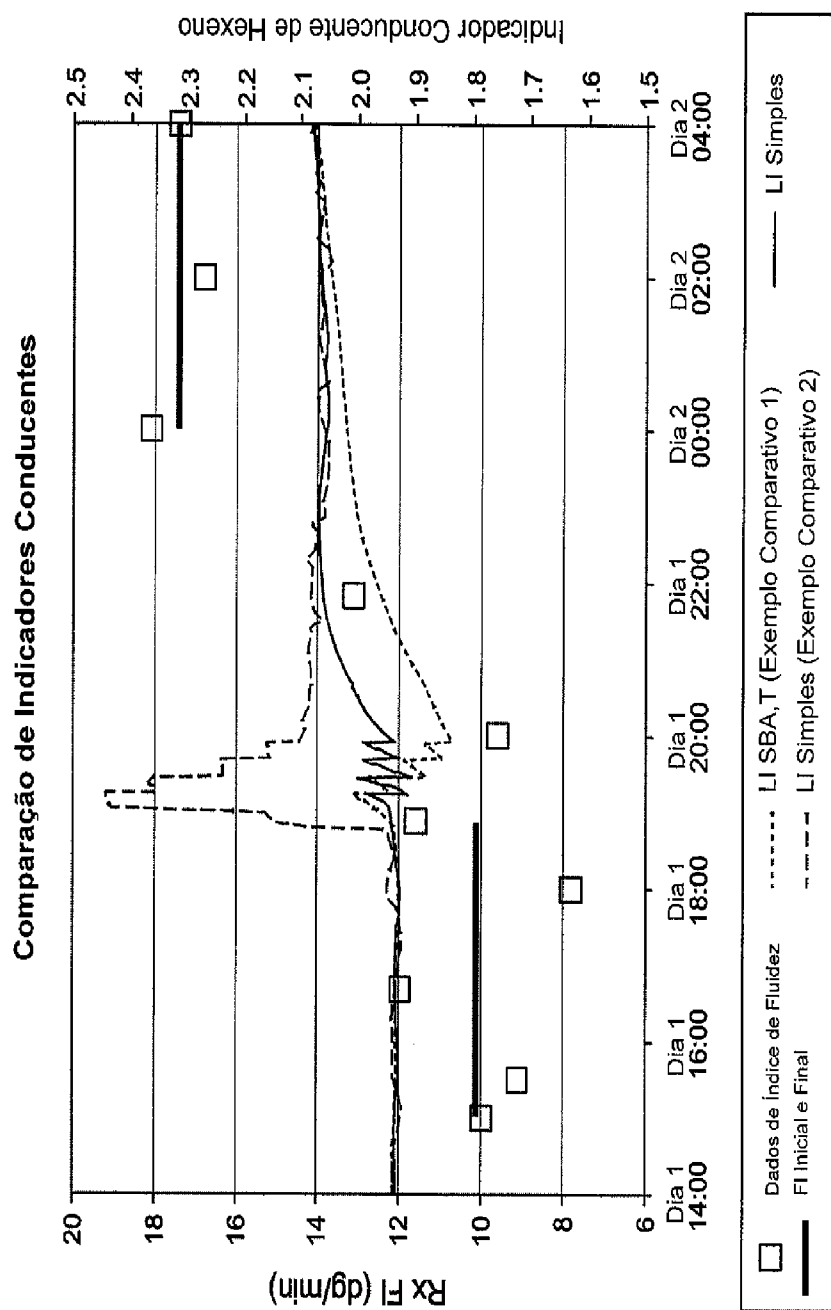


Fig. 2

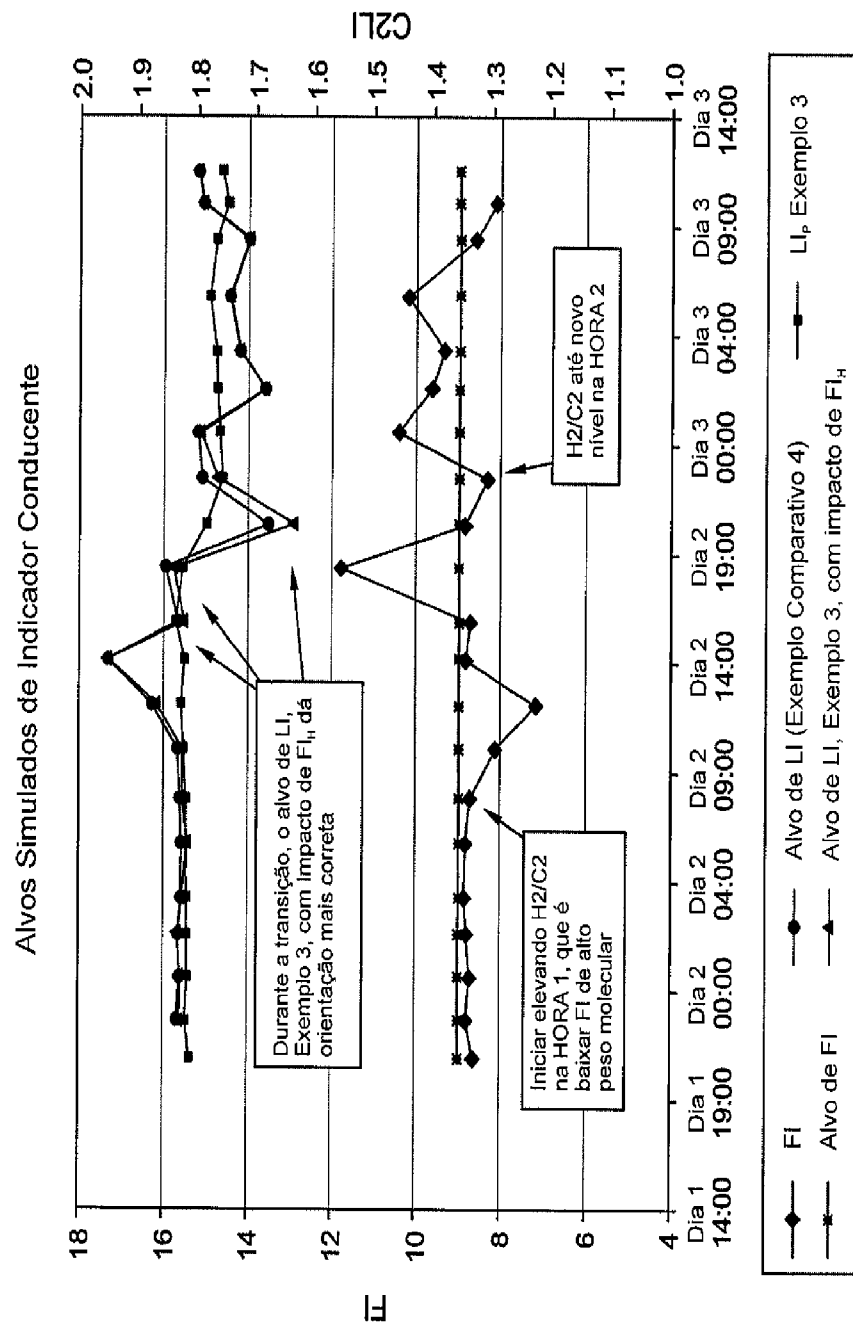
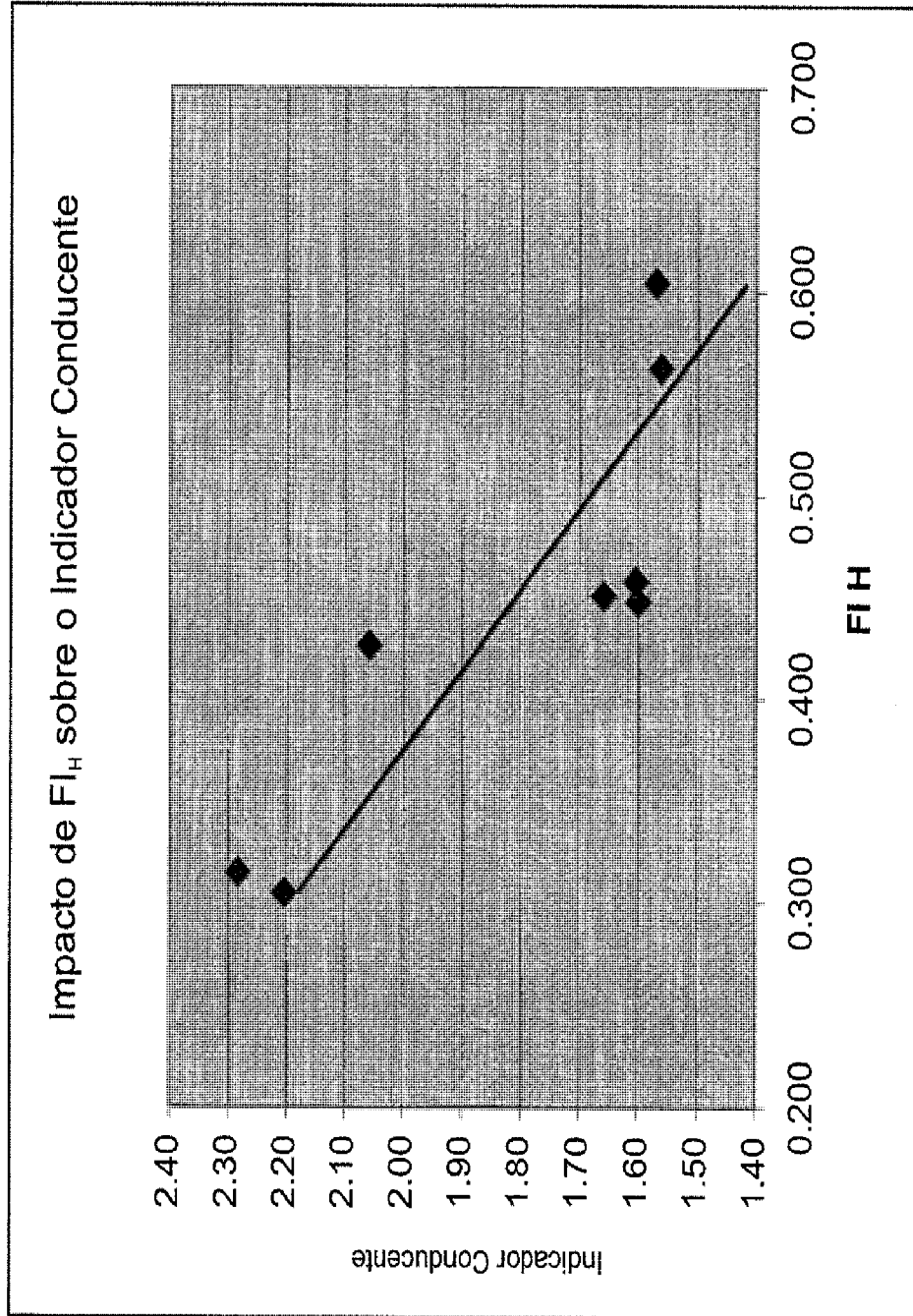


Fig. 3

**Fig. 4**

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODOS PARA CALCULAR UM VALOR-ALVO DE INDICADOR CONDUCENTE PARA CONTROLAR UM REATOR DE POLIMERIZAÇÃO"**.

5 As modalidades da presente invenção referem-se genericamente a métodos para monitorar e controlar reações de polimerização, incluindo reações que produzem produtos poliméricos multimodais, usando múltiplos catalisadores em um único reator. As modalidades da invenção fornecem métodos para monitorar e controlar rapidamente as reações de polimeriza-

10 ção, sem a necessidade de amostrar e testar as propriedades do polímero. O método usa dados de controle do reator e dados de estoque dos materiais em uma função matemática de indicador conducente, para controlar as condições do reator, e desta forma, os produtos produzidos sob estas condições.