



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

(11) PI 0612560-3 B1

(22) Data do Depósito: 15/05/2006

(45) Data de Concessão: 30/05/2017



(54) Título: PROCESSO DE FASE GASOSA PARA A PRODUÇÃO DE POLIOLEFINAS

(51) Int.Cl.: C08F 2/34; C08F 4/659

(30) Prioridade Unionista: 28/06/2005 US 11/168,112

(73) Titular(es): UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

(72) Inventor(es): PHUONG A. CAO; SUN-CHUEH KAO

"PROCESSO DE FASE GASOSA PARA A PRODUÇÃO DE POLIOLEFINAS"

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se aos processos para a produção de poliolefinas, e mais particularmente, a um processo de polimerização para a produção de poliolefinas que emprega uma composição catalisadora secada por pulverização.

ANTECEDENTES

[0002] Avanços na polimerização de olefina com base em metaloceno têm resultado na capacidade de produzir muitos novos polímeros tendo propriedades melhoradas úteis em uma ampla variedade de aplicações. No entanto, como com qualquer nova tecnologia, particularmente na indústria de poliolefinas, uma pequena economia de custo pode determinar a possibilidade de um esforço comercial. A indústria tem sido extremamente focalizada no desenvolvimento de novos e melhorados sistemas catalisadores. Algumas têm focalizado no planejamento dos sistemas catalisadores para produzir novos polímeros, outras na capacidade de operação melhorada, e muitas mais na melhora da atividade catalisadora. A produtividade de um catalisador, por exemplo, a quantidade de polímero produzida por grama do catalisador, geralmente é o fator econômico chave que pode criar ou interromper um novo desenvolvimento comercial na indústria de poliolefina.

[0003] Uma tentativa de fornecer catalisadores de alta produtividade para a produção de poliolefinas envolveu o uso de composições catalisadoras secadas por pulverização. Um exemplo de um processo de polimerização convencional que utiliza composições catalisadoras secadas por pulverização é descrito na Patente U.S. nº 5.674.795. Notavelmente, o processo de polimerização aqui descrito envolve o uso de um

co-catalisador externo, que é colocado em contato com uma composição catalisadora secada por pulverização antes que a composição catalisadora secada por pulverização seja alimentada para um reator de polimerização. No entanto, o uso de um co-catalisador externo na fabricação de poliolefina pode ser problemático, por várias razões. Por exemplo, o co-catalisador externo frequentemente pode ser armazenado separadamente da composição catalisadora, que pode requerer que um tanque de armazenagem adicional, bomba, tubulação e instrumentação sejam fornecidos. Isto pode aumentar a complexidade e custo do processo de produção de poliolefina. Como um outro exemplo, muitos co-catalisadores externos são relativamente ocos, e seu uso desta maneira pode aumentar o custo do processo de produção de poliolefina.

[0004] Assim, um processo de produção de poliolefina que utiliza uma composição catalisadora secada por pulverização, mas que não requer o uso de um co-catalisador externo, deve ser desejável.

SUMÁRIO

[0005] Foi agora observado que as composições catalisadoras contendo metaloceno secadas por pulverização que contêm um suporte inerte podem ser usadas nos processos de polimerização sem a necessidade de um co-catalisador externo, e pode demonstrar produtividade desejável assim como boa integridade e morfologia de partícula. Estas composições catalisadoras produzem partículas poliméricas tendo esfericidade desejável e distribuições de tamanho de partícula rigorosas.

[0006] Em uma modalidade, a invenção fornece um processo de fase gasosa para a produção de poliolefinas,

compreendendo: (a) a formação de uma suspensão que compreende (i) um catalisador de metalloceno, (ii) um ativador, e (iii) um material de suporte, em um diluente; (b) secagem por pulverização da suspensão para obter uma composição catalisadora; e (c) o contato da composição catalisadora com etileno e pelo menos um comonômero selecionado do grupo consistindo em α -olefinas C4 a C8 no leito fluidizado de um reator de fase gasosa durante um tempo suficiente para formar uma composição de poliolefina, em que um co-catalisador externo está ausente ou substancialmente ausente do reator de fase gasosa.

DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0007] A figura 1 é um esquemático de um mecanismo de secagem por pulverização para a produção da composição catalisadora suprida secada por pulverização.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0008] A presente invenção fornece um processo de fase gasosa para a produção de poliolefinas. Uma suspensão é formada a qual compreende (i) um catalisador de metalloceno, (ii) um ativador; e (iii) um material de suporte, em um diluente. Em certas modalidades da presente invenção, a suspensão pode compreender, além do catalisador de metalloceno, um ou mais segundos catalisadores. Tais segundos catalisadores opcionais podem ser, por exemplo, e sem limitação, catalisadores de metalloceno, ou catalisadores de sítio único não metalloceno. Em certas modalidades da presente invenção, os segundos catalisadores opcionais podem compreender catalisadores Ziegler-Natta contendo um metal dos Grupos IV(B), V(B) ou VI(B) da Tabela Periódica. Os ativadores adequados para catalisadores Ziegler-Natta são

bem-conhecidos na técnica e também podem ser incluídos na composição catalisadora.

[0009] Como aqui usado, a frase "composto catalisador" inclui qualquer composto que, uma vez ativado, é capaz de catalisar a polimerização ou oligomerização de olefinas, o composto catalisador compreendendo pelo menos um átomo do Grupo 3 ao Grupo 12, e opcionalmente pelo menos um grupo de partida ligado a ele.

[0010] Como aqui usado, a frase "grupo de partida" se refere a um ou mais componentes químicos ligados ao centro de metal do componente catalisador que pode ser abstraído do componente catalisador por um ativador, assim produzindo as espécies ativas em direção à polimerização ou oligomerização. O ativador é descrito mais abaixo.

[0011] Como aqui usado, o termo "substituído" significa que o grupo que segue este termo possui pelo menos uma porção em vez de um ou mais hidrogênios em qualquer posição, as porções selecionadas de tais grupos como radicais de halogêneo (esp., Cl, F, Br), grupos hidroxila, grupos carbonila, grupos carboxila, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcóxi, grupos fenila, grupos naftila, grupos alquila C₁ a C₁₀, grupos alquenila C₂ a C₁₀ e combinações destes. Exemplos de alquilas e arilas substituídas, mas não são limitadas a eles, radicais acila, radicais alquilamino, radicais alcóxi, radicais e arilóxi, radicais alquiltio, radicais dialquilamino, radicais alcóxicarbonila, radicais ariloxicarbonila, radicais carbonila, radicais aquil- e dialquil- carbamoíla, radicais acilóxi, radicais acilamino, radicais arilamino, e combinações destes.

[0012] Como aqui usado, as fórmulas estruturais são

empregadas como é comumente compreendido nas técnicas químicas; as linhas ("—") usadas para representar associações entre um átomo de metal ("M" átomos do Grupo 3 ao Grupo 12) e um ligante ou átomo de ligante (por exemplo, ciclopentadienila, nitrogênio, oxigênio, íons de halogênio, alquila, etc.), assim como as frases "associadas com", "ligados a" e "ligação", não são limitadas para representar um certo tipo de ligação química, quando estas linhas e frases significam representar uma "ligação química"; uma "ligação química" definida como uma força atrativa entre os átomos que é forte o bastante para permitir o agregado combinado funcionar como uma unidade, ou "composto".

[0013] Uma certa estereoquímica para uma dada estrutura ou parte de uma estrutura não deve ser implicada a não ser que dessa maneira mencionada para uma dada estrutura ou evidente mediante o uso de símbolos de ligação comumente usados tais como por linhas tracejadas e/ou linhas cheias.

[0014] A não ser que de outra maneira mencionada, uma modalidade da presente invenção é aqui limitada ao estado de oxidação do átomo de metal "M" como definido abaixo nas descrições e exemplos individuais que seguem. A ligação do átomo de metal "M" é tal que os compostos aqui descritos são neutros, a não ser que de outra maneira indicada.

[0015] Como aqui referido, o termo "co-catalisador externo" será entendido como significando um composto que é colocado em contato com um composto catalisador, de modo a ativar o composto catalisador, antes que o composto catalisador seja colocado em contato com os co-monômeros em um reator. Exemplos de co-catalisadores externos podem incluir TIBA e MMAO, entre outros.

Compostos Catalisadores de Metalloceno

[0016] O sistema catalisador útil na presente invenção inclui pelo menos um componente catalisador de metalloceno como aqui descrito. Os compostos catalisadores de metalloceno são de uma forma geral, descritos em, por exemplo, 1 & 2 Metallocene-Based Polyolefins (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G.G. Hlatky in 181 Coordination Chem. Rev. 243-296 (1999) e em particular, para uso na síntese de polietileno em 1 Metallocene-Based Polyolefins 261-377 (2000). Os compostos catalisadores de metalloceno como aqui descritos incluem compostos de "meia intercalação" e "intercalação total" tendo um ou mais ligantes Cp (ciclopentadienila e ligantes isolobais em ciclopentadienila) ligados a pelo menos um átomo de metal do Grupo 3 ao Grupo 12, e um ou mais grupos de partida ligados ao pelo menos um átomo de metal. Em seguida, estes compostos serão referidos como "metallocenos" ou "componentes catalisadores de metalloceno". O componente catalisador de metalloceno é sustentado em um material de suporte, em uma modalidade exemplar particular, como descrito mais abaixo, e pode ser sustentado com ou sem um outro componente catalisador.

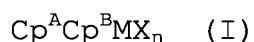
[0017] Os ligantes Cp são um ou mais anéis ou sistema(s) de anel, pelo menos uma parte dos quais inclui sistemas π -ligados, tais como ligantes de cicloalcanodienila e análogos heterocíclicos. O(s) anel(éis) ou sistema(s) de anel tipicamente compreende(m) átomos selecionados do grupo consistindo de átomos de Grupo 13 a 16, e, em uma modalidade exemplar particular, os átomos que preparam os ligantes Cp são selecionados do grupo consistindo em carbono, nitrogênio,

oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro e alumínio e combinações destes, em que carbono confecciona pelo menos 50 % dos membros de anel. Em uma modalidade exemplar mais particular, os ligantes Cp são selecionados do grupo consistindo em ligantes de ciclopentadienila substituídos e não substituídos e ligantes isolobais em ciclopentadienila, exemplos não limitativos dos quais incluem ciclopentadienila, indenila, fluorenila e outras estruturas. Outros exemplos não limitativos de tais ligantes incluem ciclopentadienila, ciclopentafenantrenila, indenila, benzindenila, fluorenila, octaidrofluorenila, ciclooctatetraenila, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenila, 3,4-benzofluorenila, 9-fenilfluorenila, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenila, 7H-dibenzofluorenila, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenila, tiofenofluorenila, versões hidrogenadas destes (por exemplo, 4,5,6,7-tetraidroindenila, ou "H₄Ind"), versões substituídas destes (como descrito com maiores detalhes abaixo), e versões heterocíclicas destes.

[0018] O átomo de metal "M" do composto catalisador de metaloceno, como descrito em todo o relatório descritivo e reivindicações, pode ser selecionado do grupo consistindo em átomos dos Grupos 3 até 12 e átomos do Grupo de lantanídeos em uma modalidade exemplar; e selecionado do grupo consistindo em átomos dos Grupos 3 até 10 em uma modalidade exemplar mais particular, e selecionado do grupo consistindo em Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir e Ni em mais uma modalidade exemplar mais particular; e selecionado do grupo consistindo em átomos dos Grupos 4, 5 e 6 em mais uma modalidade exemplar mais particular, e átomos de Ti, Zr, Hf em ainda uma modalidade exemplar mais

particular, e Zr em mais uma modalidade exemplar mais particular. O estado de oxidação do átomo de metal "M" pode variar de 0 a +7 em uma modalidade exemplar; e em uma modalidade exemplar mais particular, pode ser +1, +2, +3, +4 ou +5; e em mais uma modalidade exemplar mais particular pode ser +2, +3 ou +4. Os grupos ligados ao átomo de metal "M" são tais que os compostos descritos abaixo nas fórmulas e estruturas são eletricamente neutros, a não ser que de outra maneira indicada. Os ligantes Cp formam pelo menos uma ligação química com o átomo de metal M para formar o "composto catalisador de metalloceno". Os ligantes Cp são distintos dos grupos de partida ligados ao composto catalisador em que eles não são altamente suscetíveis às reações de substituição/abstração.

[0019] Em um aspecto da invenção, o único ou mais componentes catalisadores de metalloceno da invenção são representados pela fórmula (I):



em que M é como descrito acima;

cada X é quimicamente ligado ao M;

cada grupo Cp é quimicamente ligado ao M; e

n é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, e 1 ou 2 em uma modalidade exemplar particular.

[0020] Os ligantes representados por Cp^{A} e Cp^{B} na fórmula (I) podem ser os mesmos ou diferentes ligantes de ciclopentadienila ou ligantes isolobais de ciclopentadienila, cada um ou ambos dos quais podem conter heteroátomos e cada um ou ambos dos quais podem ser substituídos por um grupo R. Em uma modalidade exemplar, Cp^{A} e Cp^{B} são independentemente selecionados do grupo consistindo em ciclopentadienila,

indenila, tetraidroindenila, fluorenila, e derivados substituídos de cada um.

[0021] Independentemente, cada Cp^A e Cp^B de fórmula (I) pode ser não substituído ou substituído com qualquer um ou combinação de grupos de substituinte R. Exemplos não limitativos de grupos de substituinte R como usados na estrutura (I) assim como os substituintes de anel nas estruturas (Va-d) incluem grupos selecionados do grupo consistindo em radicais de hidrogênio, alquilas, alquenilas, alquinilas, cicloalquilas, arilas, acilas, aroílas, alcóxis, arilóxis, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, arilóxicarbonilas, carbamoílas, alquil- e dialquil-carbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos, e combinações destes. Os exemplos não limitativos mais particulares de substituintes de alquila R associados com as fórmulas de (I) até (Va-d) incluem grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, ciclopentila, cicloexila, benzila, fenila, metilfenila e terc-butilfenila e similares, incluindo todos os seus isômeros, por exemplo, butila terciária, isopropila, e similares. Outros possíveis radicais incluem alquilas e arilas substituídas tais como, por exemplo, fluorometila, fluoroetila, difluoroetila, iodopropila, bromoexila, clorobenzila e radicais organometalóide substituídos incluindo trimetilsilila, trimetilgermila, metildietilsilila e similares; e radicais de organometalóide substituídos por halocarbila, incluindo tris(trifluorometil)silila, metilbis(difluorometil)silila, bromometildimetilgermila e similares; e radicais de boro dissustituídos incluindo dimetilboro, por exemplo; e radicais do Grupo 15 dissustituídos incluindo dimetilamina,

dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, assim como radicais do Grupo 16 incluindo metóxi, etóxi, propóxi, fenóxi, metilsulfeto e etilsulfeto. Outros substituintes R incluem, mas não são limitadas a, olefinas tais como os substituintes olefinicamente insaturados incluindo ligantes terminados por vinila tais como, por exemplo, 3-butenila, 2-propenila, 5-hexenila e similares. Em uma modalidade exemplar, pelo menos dois grupos de R (dois grupos de R adjacentes em uma modalidade exemplar particular) são unidos para formar uma estrutura de anel tendo de 3 a 30 átomos selecionados do grupo consistindo em carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo, silício, germânio, alumínio, boro e combinações destes. Da mesma forma, um grupo substituinte R tal como 1-butanila pode formar uma associação de ligação ao elemento M.

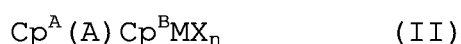
[0022] Cada X na fórmula (I) acima e para as fórmulas/estruturas (II) através de (Va-d) abaixo é independentemente selecionado do grupo consistindo em: qualquer grupo de partida, em uma modalidade exemplar; íons de halogênio, hidretos, C₁ a C₁₂ alquilas, C₂ a C₁₂ alquenilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₇ a C₂₀ alquilarilas, C₁ a C₁₂ alcóxis, C₆ a C₁₆ arilóxis, C₇ a C₁₈ alquilarilóxis, C₁ a C₁₂ fluoroalquilas, C₆ a C₁₂ fluoroarilas, e C₁ a C₁₂ hidrocarbonetos contendo heteroátomo e derivados substituídos destes em uma modalidade exemplar mais particular; hidreto, íons de halogênio, C₁ a C₆ alquilas, C₂ a C₆ alquenilas, C₇ a C₁₈ alquilarilas, C₁ a C₆ alcóxis, C₆ a C₁₄ arilóxis, C₇ a C₁₆ alquilarilóxis, C₁ a C₆ alquilcarboxilatos, C₁ a C₆ alquilcarboxilatos fluorados, C₆ a C₁₂ arilcarboxilatos, C₇ a C₁₈ alquilarilcarboxilatos, C₁ a C₆ fluoroalquilas, C₂ a C₆ fluoroalquenilas, e C₇ a C₁₈

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

[0023] Outros exemplos não limitativos de grupos X incluem aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicais de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos carbono, radicais de hidrocarboneto fluorados (por exemplo, -C₆F₅ (pentafluorofenila)), alquilcarboxilatos fluorados (por exemplo, CF₃C(O)O⁻), hidretos, íons de halogênio e combinações destes. Outros exemplos de ligantes X incluem grupos alquilas tais como ciclobutila, cicloexila, metila, heptila, tolila, trifluorometila, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metióxi, etióxi, propóxi, fenóxi, bis(N-metilanilídeo), dimetilamida, radicais dimetilfosfeto e

similares. Em uma modalidade exemplar, dois ou mais de X formam uma parte de um anel fundido ou sistema de anel.

[0024] Em um outro aspecto da invenção, o componente catalisador de metalloceno inclui aqueles de fórmula (I) onde Cp^{A} e Cp^{B} são ligados com ponte um com o outro em pelo menos um grupo de ligação com ponte, (A), tal que a estrutura é representada pela fórmula (II):



[0025] Estes compostos ligados com ponte representados pela fórmula (II) são conhecidos como "metallocenos ligados com ponte". Os elementos Cp^{A} , Cp^{B} , M, X e n na estrutura (II) são como definidos acima para a fórmula (I); em que cada ligante Cp é quimicamente ligado a M, e (A) é quimicamente ligado a cada Cp. Exemplos não limitativos de grupo de ligação com ponte (A) incluem grupos de hidrocarboneto divalentes contendo pelo menos um átomo do Grupo de 13 a 16, tal como, mas não limitado a eles, pelo menos um de um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio e estanho e combinações destes; em que o heteroátomo pode também ser C_1 a C_{12} alquila ou arila substituída para satisfazer a valência neutra. O grupo de ligação com ponte (A) pode também conter grupos substituintes R como definidos acima (para a fórmula (I)) incluindo radicais de halogênio e ferro. Exemplos mais particulares não limitativos do grupo de ligação com ponte (A) são representados por C_1 a C_6 alquilenos, C_1 a C_6 alquilenos substituídos, oxigênio, enxofre, $\text{R}'_2\text{C}=\text{}$, $\text{R}'_2\text{Si}=\text{}$, $=\text{Si}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{R}'_2)=\text{}$, $\text{R}'_2\text{Ge}=\text{}$, e $\text{R}'\text{P}=\text{}$ (em que "=" representa duas ligações químicas), onde R' é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila,

halocarbila substituída, organometalóide substituído por hidrocarbila, organometalóide substituído por halocarbila, boro dissustituído, átomos do Grupo 15 dissustituídos, átomos de Grupo 16 substituídos, e radical de halogênio; e em que dois ou mais de R' podem ser unidos para formar um anel ou sistema de anel. Em uma modalidade exemplar, o componente catalisador de metalloceno ligado com ponte de fórmula (II) possui dois ou mais grupos de ligação com ponte (A).

[0026] Outros exemplos não limitativos de grupo de ligação com ponte (A) incluem metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsilila, dietilsilila, metiletilsilila, trifluorometilbutilsilila, bis(trifluorometil)silila, di(n-butil)silila, di(n-propil)silila, di(i-propil)silila, di(n-hexil)silila, dicicloexilsilila, difenilsilila, cicloexilfenilsilila, t-butilcicloexilsilila, di(t-butilfenil)silila, di(p-tolil)silila e os componentes correspondentes em que o átomo de Si é substituído por um átomo de Ge ou C; assim como dimetilsilila, dietilsilila, dimetilgermila e dietilgermila.

[0027] Em outra modalidade exemplar, o grupo de ligação com ponte (A) pode também ser cíclico, tendo, por exemplo, de 4 a 10 membros do anel; em uma modalidade exemplar mais particular, grupo de ligação com ponte (A) pode ter de 5 a 7 membros do anel. Os membros do anel podem ser selecionados dos elementos mencionados acima, e, em uma modalidade exemplar particular, são selecionados de um ou mais de B, C, Si, Ge, N e O. Exemplos não limitativos de estruturas de anel que podem estar presentes como, ou como parte de, o

componente de ligação com ponte são ciclobutilideno, ciclopentilideno, cicloexilideno, cicloeptilideno, ciclooctilideno e os anéis correspondentes onde um ou dois átomos carbono são substituídos por pelo menos um de Si, Ge, N e O. Em uma modalidade exemplar mais particular, um ou dois átomos carbono são substituídos por pelo menos um de Si e Ge. A disposição de ligação entre o anel e os grupos de Cp pode ser cis-, trans- ou uma combinação.

[0028] Os grupos de ligação com ponte cíclicos (A) podem ser saturados ou insaturados e/ou podem carregar um ou mais substituintes e/ou podem ser fundidos em uma ou mais de outras estruturas de anel. Se presente, o único ou mais substituintes são, em uma modalidade exemplar, selecionados do grupo consistindo em hidrocarbila (por exemplo, alquila, tal como metila) e halogênio (por exemplo, F, Cl). O único ou mais grupos de Cp em que os componentes de ligação com ponte cíclicos acima pode opcionalmente ser fundidos podem ser saturados ou insaturados, e são selecionados do grupo consistindo daqueles tendo de 4 a 10, mais particularmente 5, 6 ou 7 membros do anel (selecionados do grupo consistindo em C, N, O e S em uma modalidade exemplar particular) tais como, por exemplo, ciclopentila, cicloexila e fenila. Além do mais, estas estruturas de anel podem por si mesmas ser fundidas tais como, por exemplo, no caso de um grupo de naftila. Além do mais, estas estruturas de anel (opcionalmente fundidas) podem carregar um ou mais substituintes. Exemplos não limitativos ilustrativos destes substituintes são grupos de hidrocarbila (particularmente alquila) e átomos halogênio.

[0029] Os ligantes Cp^A e Cp^B de fórmulas (I) e (II) são diferentes um do outro em uma modalidade exemplar, e os

mesmos em uma outra modalidade exemplar.

[0030] Em mais um outro aspecto da invenção, os componentes catalisadores de metalloceno incluem compostos de metalloceno monoligantes ligados com ponte (por exemplo, componentes catalisadores de monociclopentadienila). Nesta modalidade, o pelo menos um componente catalisador de metalloceno é um metalloceno de "meia intercalação" ligado com ponte representado pela fórmula (III):



em que Cp^{A} é definido acima e é ligado ao M;

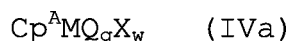
(A) é um grupo de ligação com ponte ligado ao Q e Cp^{A} ; e um átomo do grupo Q é ligado ao M; e r é um número inteiro 0, 1 ou 2.

[0031] Na fórmula (III) acima, Cp^{A} , (A) e Q podem formar um sistema de anel fundido. Os grupos X de fórmula (III) são como definidos acima na fórmula (I) e (II). Em uma modalidade exemplar, Cp^{A} é selecionado do grupo consistindo em ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila, fluorenila, versões substituídas destas, e combinações destas.

[0032] Na fórmula (III), Q é um ligante contendo heteroátomo em que o átomo de ligação (o átomo que é ligado com o metal M) é, em uma modalidade exemplar, selecionado do grupo consistindo em átomos do Grupo 15 e átomos do Grupo 16. Em mais uma modalidade mais particular, o átomo de ligação é selecionado do grupo consistindo em átomos de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre. Em ainda uma modalidade mais particular, o átomo de ligação é selecionado do grupo consistindo em nitrogênio e oxigênio. Exemplos não limitativos de grupos Q incluem alquilaminas, arilaminas, compostos de mercapto, compostos de etóxi, carboxilatos (por

exemplo, pivalato), carbamatos, azenila, azuleno, pentaleno, fosfoíla, fosfinimina, pirrolila, pirozolila, carbazolila, borabenzeno outros compostos tendo átomos do Grupo 15 e do Grupo 16 capazes de se ligar com M.

[0033] Em mais um outro aspecto da invenção, o pelo menos um componente catalisador de metaloceno é um metaloceno de "meia intercalação" não ligado com ponte representado pela fórmula (IVa):



em que Cp^{A} é definido como para os grupos Cp em (I) e é um ligante que é ligado ao M;

cada Q é independentemente ligado ao M;

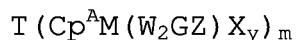
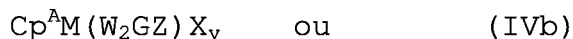
X é um grupo de partida como descrito acima em (I);

w varia de 0 a 3, e é 0 ou 3 em uma modalidade exemplar;

q varia de 0 a 3, e é 0 ou 3 em uma modalidade exemplar.

[0034] Em uma modalidade exemplar, Cp^{A} é selecionado do grupo consistindo em ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila, fluorenila, versão substituída destas, e combinações destas. Na fórmula (IVa), Q é selecionado do grupo consistindo em ROO^- , $\text{RO}-$, $\text{R(O)}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{CR}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CR}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{SiR}_3$, $-\text{PR}_2$, $-\text{H}$, e grupos de arila substituídos e não substituídos, R é selecionado do grupo consistindo em C_1 a C_6 alquilas, C_6 a C_{12} arilas, C_1 a C_6 alquilaminas, C_6 a C_{12} alquilarilaminas, C_1 a C_6 alcóxis, C_6 a C_{12} arilóxis, e similares. Exemplos não limitativos de Q incluem componentes de C_1 a C_{12} carbamatos, C_1 a C_{12} carboxilatos (por exemplo, pivalato), C_2 a C_{20} alilas, e C_2 a C_{20} heteroalila.

[0035] Descritos de uma outra maneira, os metaloceno de "meia intercalação" acima podem ser descritos como na fórmula (IVb), tais como descritos na, por exemplo, US 6.069.213:



em que M, Cp^{A} e X são como definidos acima;

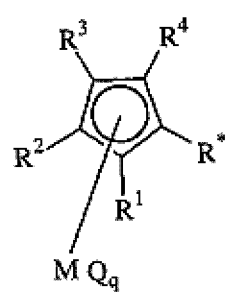
W_2GZ forma uma unidade de ligante polidentada (por exemplo, pivalato), em que pelo menos um dos grupos de W forma uma ligação com M, e é definido tal que cada W seja independentemente selecionado do grupo consistindo em -O-, -NR-, -CR₂- e -S-; G é carbono ou silício; e Z é selecionado do grupo consistindo em R, -OR, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂, e hidreto, contanto que quando W for -NR-, então Z é selecionado do grupo consistindo em -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂; e contanto que a valência neutra para W seja satisfeita por Z; e em que cada R é independentemente selecionado do grupo consistindo em grupos contendo heteroátomo C₁ a C₁₀, C₁ a C₁₀ alquilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₆ a C₁₂ alquilarilas, C₁ a C₁₀ alcóxis e C₆ a C₁₂ arilóxis;

y é 1 ou 2 em uma modalidade particular;

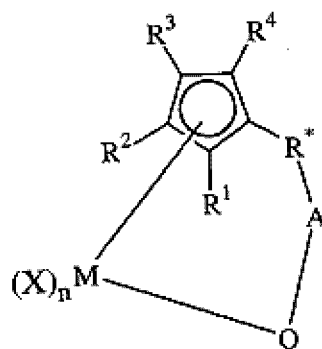
T é um grupo de ligação com ponte selecionado do grupo consistindo em C₁ a C₁₀ alquilenos, C₆ a C₁₂ arilenos e grupos contendo heteroátomo C₁ a C₁₀, e grupos heterocíclicos C₆ a C₁₂; em que cada grupo T liga com ponte os grupos " $\text{Cp}^{\text{A}}\text{M}(\text{W}_2\text{GZ})\text{X}_y$ " adjacentes, e é quimicamente ligado aos grupos Cp^{A} ; e

m é um número inteiro de 1 a 7. Em uma modalidade exemplar, m é um número inteiro de 2 a 6.

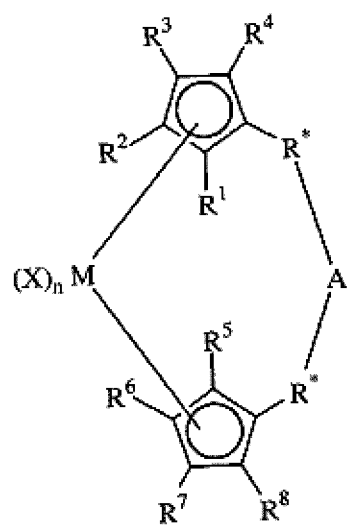
[0036] Em um outro aspecto da invenção, o componente catalisador de metalloceno pode ser descrito mais particularmente nas estruturas (Va), (Vb), (Vc) e (Vd):



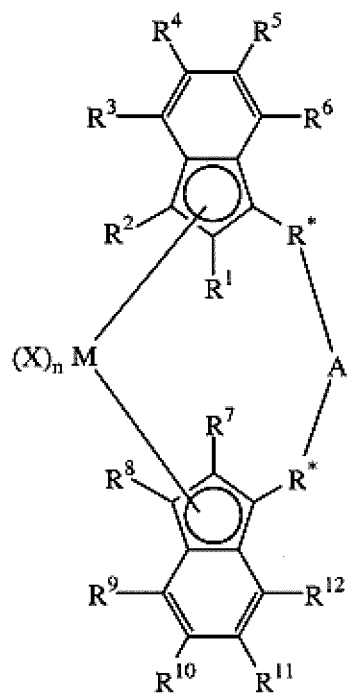
(Va-i)



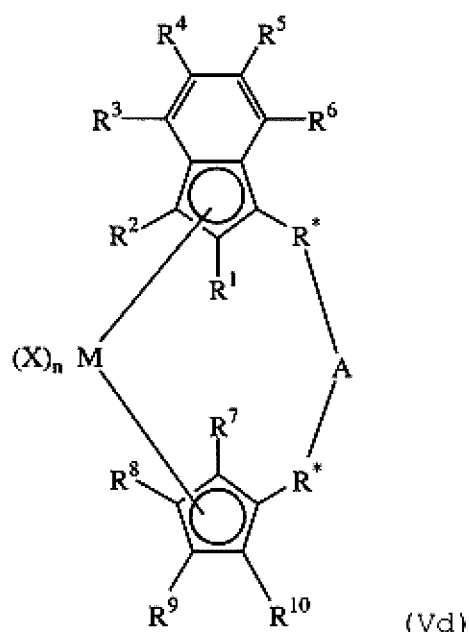
(Va-ii)



(Vb)



(Vc)



em que nas estruturas de (Va) a (Vd) M é selecionado do grupo consistindo em átomos do Grupo 3 ao Grupo 12, e selecionado do grupo consistindo em átomos do Grupo 3 ao Grupo 10 em uma modalidade mais particular, e selecionado do grupo consistindo em átomos do Grupo 3 ao Grupo 6 em mais uma modalidade mais particular, e selecionado do grupo consistindo em átomos do Grupo 4 em ainda uma modalidade mais particular, e selecionado do grupo consistindo em Zr e Hf em mais um modalidade mais particular; e é Zr em ainda um modalidade mais particular;

em que Q em (Va-i) e (Va-ii) é selecionado do grupo consistindo em íons de halogênio, alquilas, alquilenos, arilas, arilenos, alcóxis, arilóxis, amins, alquilaminas, fosfinas, alquilfosfinas, alquilas substituídas, arilas substituídas, alcóxis substituídos, arilóxis substituídos, amins substituídas, alquilaminas substituídas, fosfinas substituídas, alquilfosfinas substituídas, carbamatos, heteroalilas, carboxilatos (exemplos não limitativos de carbamatos e carboxilatos adequados incluem trimetilacetato,

trimetilacetato, metilacetato, p-tolurato, benzoato, dietilcarbamato, e dimetilcarbamato), alquilas fluoradas, arilas fluoradas e alquilcarboxilatos fluorados;

q é um número inteiro variando de 1 a 3;

em que cada R^* é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrocarbilas e hidrocarbilas contendo heteroátomo em uma modalidade exemplar; e selecionado do grupo consistindo em alquilenos, alquilenos substituídos e hidrocarbilas contendo heteroátomo em uma outra modalidade exemplar; e selecionado do grupo consistindo em C_1 a C_{12} alquilenos, C_1 a C_{12} alquilenos substituídos, e hidrocarbonetos contendo heteroátomo C_1 a C_{12} em uma modalidade mais exemplar; e selecionado do grupo consistindo em C_1 a C_4 alquilenos em mais uma modalidade mais exemplar; e em que ambos os grupos R^* são idênticos em uma outra modalidade exemplar nas estruturas (Vb-d);

A é como descrito acima para (A) na estrutura (II), e mais particularmente selecionado do grupo consistindo em -O-, -S-, -SO₂-, -NR-, =SiR₂, =GeR₂, =SnR₂, -R₂SiSiR₂-, RP=, C_1 a C_{12} alquilenos, C_1 a C_{12} alquilenos substituídos, hidrocarbonetos cíclicos C_4 a C_{12} divalentes e grupos de arila substituídos e não substituídos em uma modalidade exemplar; e selecionado do grupo consistindo em hidrocarbonetos cíclicos C_5 a C_8 , -CH₂CH₂-, =CR₂ e =SiR₂ em uma modalidade mais exemplar; em que R é selecionado do grupo consistindo em alquilas, cicloalquilas, arilas, alcóxis, fluoroalquilas e hidrocarbonetos contendo heteroátomo em uma modalidade exemplar; e R é selecionado do grupo consistindo em C_1 a C_6 alquilas, fenilas substituídas, fenila, e C_1 a C_6 alcóxis em uma modalidade mais exemplar; e R é selecionado do grupo

consistindo em metóxi, metila, fenóxi, e fenila em mais uma modalidade mais exemplar;

em que A pode estar ausente em mais uma outra modalidade exemplar, em cujo caso cada R^* é definido como para R^1-R^{12} ; cada X é como descrito acima em (I);

n é um número inteiro de 0 a 4, e de 1 a 3 em uma outra modalidade exemplar, e 1 ou 2 em mais uma outra modalidade exemplar; e

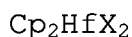
R^1 até R^{12} são independentemente selecionados do grupo consistindo em radical de hidrogênio, radicais de halogênio, C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alcóxis, C_1 a C_{12} fluoroalquilas, C_6 a C_{12} fluoroarilas, e hidrocarbonetos contendo heteroátomo C_1 a C_{12} e derivados substituídos destes, em uma modalidade exemplar; selecionados do grupo consistindo em radical de hidrogênio, radical de flúor, radical de cloro, radical de bromo, C_1 a C_6 alquilas, C_2 a C_6 alquenilas, C_7 a C_{18} alquilarilas, C_1 a C_6 fluoroalquilas, C_2 a C_6 fluoroalquenilas, C_7 a C_{18} fluoroalquilarilas em uma modalidade mais exemplar; e radical de hidrogênio, radical flúor, radical de cloro, metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, butila terciária, hexila, fenila, 2,6-dimetilfenila e grupos de 4-butilfenila terciária em mais uma modalidade mais exemplar; em que grupos R adjacentes podem formar um anel, saturado, parcialmente saturado ou completamente saturado.

[0037] A estrutura do componente catalisador de metalloceno representado por (Va) pode adquirir muitas formas, tais como aquelas descritas nas, por exemplo, US 5.026.798, US 5.703.187 e US 5.747.406, incluindo um dímero ou estrutura

oligomérica, tal como descrita nas, por exemplo, US 5.026.798 e US 6.069.213.

[0038] Em uma modalidade particular do metalloceno representado em (Vd), R^1 e R^2 formam um sistema de anel de carbono de 6 membros conjugado que pode ou não pode ser substituído.

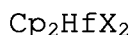
[0039] Em uma modalidade preferida da presente invenção, o catalisador de metalloceno pode ser representado pela seguinte fórmula:



em que cada Cp é independentemente uma ciclopentadienila, indenila ou tetraidroindenila, caracterizado pelo fato de que pelo menos um Cp é substituído com um grupo selecionado do grupo consistindo em halogênios, C_1 a C_{20} alquilas, C_1 a C_{20} alcóxis, C_5 a C_{20} arilalquilas, C_5 a C_{20} alquilarilas, e combinações destes; e

X é um grupo de partida aniônico.

[0040] Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, o catalisador de metalloceno pode ser representado pela seguinte fórmula:



em que Cp é uma ciclopentadienila, caracterizada pelo fato de que pelo menos um Cp é substituído com um grupo selecionado do grupo consistindo em halogênios, C_1 a C_{10} alquilas, C_1 a C_{20} alcóxis, C_5 a C_{20} arilalquilas, C_5 a C_{20} alquilarilas, e combinações destes; e

X é um grupo de partida aniônico selecionado do grupo consistindo em haletos e C_1 a C_{10} alquilas.

[0041] Exemplos não limitativos de componentes catalisadores de metalloceno consistentes com esta descrição

incluem:

ciclopentadienilzircônio X_n ,
 indenilzircônio X_n ,
 (1-metilindenil)zircônio X_n ,
 (2-metilindenil)zircônio X_n ,
 (1-propilindenil)zircônio X_n ,
 (2-propilindenil)zircônio X_n ,
 (1-butilindenil)zircônio X_n ,
 (2-butilindenil)zircônio X_n ,
 (metilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 tetrahidroindenilzircônio X_n ,
 (pentametilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 ciclopentadienilzircônio X_n ,
 pentametilciclopentadieniltitânio X_n ,
 tetrametilciclopentiltitânio X_n ,
 1,2,4-trimetilciclopentadienilzircônio X_n ,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)
 zircônio X_n ,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2,3-
 trimetil-ciclopentadienil)zircônio X_n ,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2-dimetil-
 ciclopentadienil)zircônio X_n ,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)(2-
 metilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 dimetilsilil(ciclopentadienil)(indenil)zircônio X_n ,
 dimetilsilil(2-metilindenil)(fluorenil)zircônio X_n ,
 difenilsilil(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)(3-
 propilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-t-
 butilciclopentadienil)zircônio X_n ,

dimetilgermil (1,2-dimetilciclopentadienil) (3-
 isopropilciclopentadienil) zircônio X_n ,
 dimetilsilil (1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil) (3-
 metilciclopentadienil) zircônio X_n ,
 difenilmetilideno (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zircônio X_n ,
 difenilmetilideno (ciclopentadienil) (indenil) zircônio X_n ,
 isopropilidenobis (ciclopentadienil) zircônio X_n ,
 isopropilideno (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zircônio X_n ,
 iso-propilideno (3-metilciclopentadienil) (9-fluorenil) zircônio
 X_n ,
 etilenobis (9-fluorenil) zircônio X_n ,
 meso-etilenobis (1-indenil) zircônio X_n ,
 etilenobis (1-indenil) zircônio X_n ,
 etilenobis (2-metil-1-indenil) zircônio X_n ,
 etilenobis (2-metil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio X_n ,
 etilenobis (2-propil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio X_n ,
 etilenobis (2-isopropil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio
 X_n ,
 etilenobis (2-butil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio X_n ,
 etilenobis (2-isobutil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio
 X_n ,
 dimetilsilil (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio X_n ,
 difenil (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio X_n ,
 etilenobis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio X_n ,
 dimetilsililbis (ciclopentadienil) zircônio X_n ,
 dimetilsililbis (9-fluorenil) zircônio X_n ,
 dimetilsililbis (1-indenil) zircônio X_n ,
 dimetilsililbis (2-metilindenil) zircônio X_n ,
 dimetilsililbis (2-propilindenil) zircônio X_n ,
 dimetilsililbis (2-butilindenil) zircônio X_n ,

difenilsililbis(2-metilindenil)zircônio X_n ,
 difenilsililbis(2-propilindenil)zircônio X_n ,
 difenilsililbis(2-butilindenil)zircônio X_n ,
 dimetilgermilbis(2-metilindenil)zircônio X_n
 dimetilsililbis(tetraidroindenil)zircônio X_n ,
 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 dimetilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio X_n ,
 difenilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio X_n ,
 difenilsililbis(indenil)zircônio X_n ,
 ciclotrimetilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopenta
 die-nil)zircônio X_n ,
 ciclotetrametilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopen
 tadie-nil)zircônio X_n ,
 ciclotrimetilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(2-
 metilindenil)-zircônio X_n ,
 ciclotrimetilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(3-
 metilciclopenta-dienil)zircônio X_n ,
 ciclotrimetilenossililbis(2-metilindenil)zircônio X_n ,
 ciclotrimetilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(2,3,5-
 trimetilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 ciclotrimetilenossililbis(tetrametilciclopentadienil)zircônio
 X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(N-tert-
 butilamido)titânio X_n ,
 bis(ciclopentadienil)crômio X_n ,
 bis(ciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(n-butilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(n-dodecicl(ciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(etilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(isobutilciclopentadienil)zircônio X_n ,

bis(isopropilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(metilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(n-oxtilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(n-pentilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(n-propilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(trimetilsililciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1,3-bis(trimetilsilil)ciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1-etil-2-metilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1-etil-3-metilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(pentametilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(pentametilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1-propil-3-metilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1-n-butil-3-metilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1-isobutil-3-metilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1-propil-3-butilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1-n-butil-3-n-butilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(1,3-metil-n-butilciclopentadienil)zircônio X_n ,
 bis(4,7-dimetilindenil)zircônio X_n ,
 bis(indenil)zircônio X_n ,
 bis(2-metilindenil)zircônio X_n ,
 ciclopentadienilindenilzircônio X_n ,
 (tetrametil ciclopentadienil) (n-propil ciclopentadienil)
 zircônio X_n ,
 (pentametil ciclopentadienil) (n-propil ciclopentadienil)
 zircônio X_n ,
 bis(n-propilciclopentadienil)háfnio X_n ,
 bis(n-butilciclopentadienil)háfnio X_n ,
 bis(n-pentilciclopentadienil)háfnio X_n ,
 (n-propil ciclopentadienil) (n-butil ciclopentadienil)háfnio
 X_n ,

bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]háfnio X_n ,
 bis(trimetilsilil ciclopentadienil)háfnio X_n ,
 bis(2-n-propilindenil)háfnio X_n ,
 bis(2-n-butilindenil)háfnio X_n ,
 dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)háfnio X_n ,
 dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)háfnio X_n ,
 bis(9-n-propilfluorenil)háfnio X_n ,
 bis(9-n-butilfluorenil)háfnio X_n ,
 (9-n-propilfluorenil) (2-n-propilindenil)háfnio X_n ,
 bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)háfnio X_n ,
 (n-propilciclopentadienil) (1-n-propil-3-n-
 butilciclopentadienil)háfnio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclopropilamido)titâ
 nio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclobutilamido)titâ
 nio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclopentilamido)titâ
 nio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (cicloexilamido)titân
 io X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (cicloeptilamido)titâ
 nio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclooctilamido)titâ
 nio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclonoilamido)titâ
 nio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclodecilamido)titâ
 nio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (cicloundecilamido)ti
 tânio X_n ,

dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclododecilamido)ti
 tânio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (sec-
 butilamido)titânio X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (n-octilamido)titânio
 X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (n-decilamido)titânio
 X_n ,
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (n-
 octadecilamido)titânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclopropilamido)
 titânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclobutilamido)t
 itânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclopentilamido)
 titânio- X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclohexilamido)t
 itânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (cicloheptilamido)
 titânio- X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclooctilamido)t
 itânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclononilamido)t
 itânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclododecilamido)t
 itânio, X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (cicloundecilamido
)titânio- X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclododecilamido
)titânio- X_n ,

metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (sec-
 butilamido)titânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (n-
 octilamido)titânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (n-
 decilamido)titânio X_n ,
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (n-
 octadecilamido)titânio- X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclopropilamido)titâ
 nio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclobutilamido)titâ
 nio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclopentilamido)tit
 ânio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (cicloexilamido)titân
 io X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (cicloeptilamido)titâ
 nio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclooctilamido)titâ
 nio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclonoilamido)titâ
 nio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclododecilamido)titâ
 nio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (cicloundecilamido)ti
 tânio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (ciclododecilamido)ti
 tânio X_n ,
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (sec-
 butilamido)titânio X_n ,

difenilsilil(tetrametileiclopentadienil) (n-octilamido)titânio X_n ,

difenilsilil(tetrametileiclopentadienil) (n-decilamido)titânio X_n ,

difenilsilil(tetrametilciclopentadienil) (n-

octadecilamido)titânio X_n , e derivados destes,

em que o valor de n é 1, 2 ou 3. A frase "derivados destes" será entendida de significar qualquer substituição ou formação de anel como descrito acima para as estruturas (Va-d) em uma modalidade exemplar; e em particular, substituição do metal "M" (Cr, Zr, Ti ou Hf) com um átomo selecionado do grupo consistindo em Cr, Zr, Hf e Ti; e substituição do grupo "X" com qualquer um de C_1 a C_5 alquilas, C_6 arilas, C_6 a C_{10} alquilarilas, flúor, cloro ou bromo.

[0042] É contemplado que os componentes catalisadores de metalloceno descritos acima incluem seus isômeros estruturais ou óticos ou enantioméricos (mistura racêmica), e, em uma modalidade exemplar, podem ser um enantiômero puro.

[0043] Como aqui usado, um componente catalisador de metalloceno único ligado com ponte assimetricamente substituído tendo um isômero racêmico e/ou meso não, propriamente dito, constitui pelo menos dois componentes catalisadores de metalloceno ligados com ponte diferentes.

Ativador

[0044] Como aqui usado, o termo "ativador" é definido para ser qualquer composto ou combinação de compostos, sustentado ou não sustentado, que pode ativar um composto catalisador (por exemplo, Ziegler-Natta, metallocenos, catalisadores contendo o Grupo 15, etc.), tal como mediante a criação de uma espécie catiônica do componente catalisador. Os

componentes catalisadores da presente invenção são desta maneira ativados com respeito à polimerização de olefina usando tais ativadores. As modalidades de tais ativadores incluem ácidos de Lewis tais como poli(óxidos de hidrocarbilaralumínio) cíclico ou oligomérico, compostos de alquilalumínio e os assim chamados ativadores iônicos não coordenantes ("NCA") (alternativamente, "ativadores de ionização" ou "ativadores estequiométricos"), ou qualquer outro composto que possa converter um componente catalisador de metalloceno neutro em um cátion de metalloceno que seja ativo com respeito à polimerização de olefina.

[0045] Mais particularmente, está dentro do escopo desta invenção utilizar ácidos Lewis tais como alumoxano (por exemplo, metilaluminoxano, ou "MAO"), alumoxano modificado (por exemplo, "TIBAO"), e compostos de alquilalumínio como ativadores, e/ou ativadores de ionização (neutros ou iônicos) tais como tri (n-butil)amônio tetraquis(pentafluorofenil)boro e/ou um precursor de trisperfluorofenil boro metalóide para ativar os metallocenos desejados aqui descritos. MAO e outros ativadores com base em alumínio são bem-conhecidos na técnica. Os ativadores de ionização são bem-conhecidos na técnica. Os ativadores podem ser associados com ou ligados a um suporte, em associação com o componente catalisador (por exemplo, metalloceno) ou separado do componente catalisador, tal como descrito por Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization 100(4) Chemical Reviews 1347-1374 (2000).

[0046] Exemplos não limitativos de compostos de alumínio alquila que podem ser utilizados com ativadores nos métodos da presente invenção incluem trimetilalumínio,

triethylalumínio, triisobutylalumínio, tri-n-hexylalumínio, tri-n-octylalumínio e similares.

[0047] Exemplos de ativadores de ionização neutros incluem compostos trissubstituídos do Grupo 13, em particular, compostos de boro tri-substituído, telúrio, alumínio, gálio e índio, e misturas destes. Os três grupos substituintes são cada um independentemente selecionado do grupo consistindo em alquilas, alquenilas, halogênio, alquilas substituídas, arilas, arilaletosídeos, alcóxi e haletos. Em uma modalidade, os três grupos são independentemente selecionados do grupo consistindo em halogênio, compostos de arilas, alquilas, e alquenila mono ou multicíclicos (incluindo halossubstituídos) e misturas destes. Em uma outra modalidade, os três grupos são selecionados do grupo consistindo em grupos de alquenila tendo de 1 a 20 átomos carbono, grupos de alquila tendo de 1 a 20 átomos carbono, grupos de alcóxi tendo de 1 a 20 átomos carbono e grupos de arila tendo de 3 a 20 átomos carbono (incluindo arilas substituídas), e combinações destes. Em mais uma outra modalidade, os três grupos são selecionados do grupo consistindo em alquilas tendo de 1 a 4 grupos de carbono, fenila, naftila e misturas destes. Em mais uma outra modalidade, os três grupos são selecionados do grupo consistindo em alquilas altamente halogenadas tendo de 1 a 4 grupos de carbono, fenilas altamente halogenadas, e naftilas altamente halogenadas e misturas destes. Por "altamente halogenadas", significa que pelo menos 50 % dos hidrogênios são substituídos por um grupo de halogênio selecionado do grupo consistindo em flúor, cloro e bromo. Em uma outra modalidade, os compostos do Grupo 13 tri-substituídos neutros são compostos de boro.

[0048] Exemplos não limitativos ilustrativos de ativadores de ionização iônicos incluem sais de amônio substituídos por trialquila tais como trietilamônio tetra(fenil)boro, tripropilamônio tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amônio tetra(fenil)boro, trimetilamônio tetra(p-tolil)boro, trimetilamônio tetra(o-tolil)boro, tributilamônio tetra(pentafluorofenil)boro, tripropilamônio tetra(o,p-dimetilfenil) boro, tributilamônio tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamônio tetra(p-tri+fluorometilfenil)boro, tributilamônio tetra(pentafluorofenil)boro, tri(n-butil)amônio tetra(o-tolil)boro e similares; sais de N,N-dialquil anilínio tais como N,N-dimetilanilínio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilínio tetra(fenil)boro, N,N-2,4,6-pentametilanilínio tetra(fenil)boro e similares; sais de dialquil amônio tais como di-(isopropil)amônio tetra(pentafluorofenil)boro, dicicloexilamônio tetra(fenil)boro e similares; e sais de triaril fosfônio tais como trifenilfosfônio tetra(fenil)boro, tri(metilfenil)fosfônio tetra(fenil)boro, tri(dimetilfenil)fosfônio tetra(fenil)boro e similares, e seus equivalentes de alumínio.

[0049] Outros ativadores incluem aqueles descritos na WO 98/07515 tais como tris (2, 2', 2''- nonafluorobifenil) fluoroaluminato. Combinações de ativadores também são contemplados pela invenção, por exemplo, alumoxanos e ativadores de ionização em combinações. Outros ativadores incluem complexos de alumínio/boro, percloratos, periodatos e iodatos incluindo seus hidratos; (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato)·4TF de lítio; sais de silílio em combinação com um ânion compatível não coordenante. Da mesma

forma, os métodos de ativação tais como o uso de radiação, oxidação eletroquímica, e similares também são contemplados como métodos de ativação para os propósitos de converter o composto catalisador do tipo metalloceno neutro ou precursor em um cátion tipo metalloceno capaz de polimerizar as olefinas.

[0050] Em geral, o ativador e o(s) componente(s) catalisador(es) são combinados em relações molares de ativador para o componente catalisador de 1000:1 a 0.1:1 em uma modalidade, e de 300:1 a 1:1 em uma modalidade mais exemplar, e de 150:1 a 1:1 em mais uma modalidade mais exemplar, e de 50:1 a 1:1 em mais uma modalidade mais exemplar, e de 10:1 a 0,5:1 em mais uma modalidade mais exemplar, e de 3:1 a 0.3:1 em mais uma modalidade mais exemplar, em que uma faixa desejável pode incluir qualquer combinação de qualquer limite de relação molar superior com qualquer limite de relação molar mais baixo aqui descrito. Quando o ativador for um poli(óxido de hidrocarbílalumínio) cíclico ou oligomérico (por exemplo, "MAO"), a relação molar de ativador para o componente catalisador varia de 2:1 a 100.000:1 em uma modalidade, e de 10:1 a 10.000:1 em uma outra modalidade, e de 50:1 a 2.000:1 em uma modalidade mais exemplar. Quando o ativador for um ativador de ionização neutro ou iônico tal como um boro alquila e o sal iônico de um boro alquila, a relação molar de ativador para o componente catalisador varia de 0,5:1 a 10:1 em uma modalidade, e de 1:1 a 5:1 em mais uma modalidade mais exemplar.

[0051] Mais particularmente, a relação molar de Al/metalloceno-metal (Al de MAO) varia de 80 a 180 em uma

modalidade, e de 120 a 180 em uma outra modalidade.

Material de Suporte

[0052] Os termos "suporte" ou "veículo", como aqui usado, são usados de modo trocável e se referem a qualquer material de suporte, incluindo materiais de suporte inorgânicos ou orgânicos. Em uma modalidade exemplar, o material de suporte pode ser um material de suporte poroso. Exemplos não limitativos de materiais de suporte incluem óxidos inorgânicos e cloretos inorgânicos, e em particular tais materiais como talco, argila, sílica, alumina, magnésia, zircônia, óxidos de ferro, bória, óxido de cálcio, óxido de zinco, óxido de bário, tória, gel fosfato de alumínio, e polímeros tais como polivinilcloreto e poliestireno substituído, suportes orgânicos funcionalizados ou reticulados tais como poliolefinas de poliestireno divinil benzeno ou compostos poliméricos, e misturas destes, e grafita, em qualquer uma de suas várias formas. Em certas modalidades preferidas da presente invenção, o material de suporte é sílica defumada comercialmente disponível da Cabot Corporation sob o nome comercial "Cab-O-Sil" TS-610.

[0053] O suporte pode ser colocado em contato com os outros componentes do sistema catalisador em qualquer número de formas. Em uma modalidade exemplar, o suporte é colocado em contato com o ativador para formar uma associação entre o ativador e o suporte, ou um "ativador ligado". Em uma outra modalidade exemplar, o componente catalisador pode ser colocado em contato com o suporte para formar um "componente catalisador ligado". Em mais uma outra modalidade exemplar, o suporte pode ser colocado em contato com o ativador e o componente catalisador juntos, ou com cada um parcialmente em

qualquer ordem. Os componentes podem ser colocados em contato por qualquer meio adequado como em uma solução, pasta fluida ou forma de sólido, ou alguma combinação destas. Em certas modalidades exemplares, os componentes podem também ser aquecidos em uma temperatura na faixa de 25 °C a 250 °C enquanto estiverem em contato.

[0054] Os veículos desejáveis são óxidos inorgânicos que incluem óxidos e cloretos do Grupo 2, 3, 4, 5, 13 e 14. Os materiais de suporte incluem sílica, alumina, sílica-alumina, cloreto de magnésio, grafite e misturas destes em uma modalidade exemplar. Outros suportes úteis incluem magnésia, titânia, zircônia, montmorilonita (como descrito na EP 0 511 665 B1), filossilicato, e similares. Em certas modalidades exemplares, as combinações dos materiais de suportes podem ser usadas, incluindo, mas não limitadas a elas, combinações tais como sílica-crômio, sílica-alumina, sílica-titânia, e outras mais. Os materiais de suporte adicionais podem incluir aqueles polímeros acrílicos porosos na EP 0 767 184 B1.

[0055] Em certas modalidades, o material de suporte possui um tamanho médio de partícula de menos do que cerca de 10 micrometros, preferivelmente menos do que cerca de 1 micrometro, e mais preferivelmente possui um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 0,001 a cerca de 0,1 micrometros.

Preparação de Composições Catalisadoras

[0056] Em uma modalidade, as composições catalisadoras usadas na presente invenção são preparadas pela formação de uma suspensão bem agitada de material de suporte, um ou mais catalisadores de metaloceno e um ou mais ativadores em um ou mais diluentes adequados, e depois a secagem por pulverização

da suspensão. Tipicamente, na preparação da suspensão, o material de suporte é adicionado à uma solução ou dispersão do ativador para formar uma primeira suspensão. A primeira suspensão é agitada por aproximadamente 20 a 60 minutos, e depois uma solução ou dispersão do catalisador de metaloceno é adicionada a esta. A suspensão final resultante é agitada por mais de 20 a 60 minutos e depois secada por pulverização. Os mesmos ou diferentes diluentes podem ser usados para o catalisador de metaloceno e o ativador.

[0057] O diluente empregado na formação da suspensão é tipicamente um material capaz de dissolver ou colocar em suspensão o catalisador de metaloceno e o ativador, e colocar em suspensão o material de suporte. Por exemplo, os hidrocarbonetos tais como alcanos lineares ou ramificados incluindo n-hexano, n-pentano e isopentano; aromáticos tais como tolueno e xileno; e hidrocarbonetos halogenados tais como diclorometano são úteis como o diluente. Em certas modalidades preferidas, o diluente pode ter um ponto de ebulição de cerca de 0 graus a cerca de 150 graus Celsius.

[0058] Preferivelmente, a secagem por pulverização é executada mediante a pulverização da suspensão através de um bico aquecido em uma corrente de gás de secagem inerte aquecido, tal como nitrogênio, argônio ou propano para evaporar o diluente e produzir as partículas de forma sólida de catalisador de metaloceno e ativador em uma matriz de material de suporte. O fluxo volumétrico do gás de secagem é de modo preferível consideravelmente maior do que o fluxo volumétrico da suspensão. A atomização da suspensão pode ser executada usando um esguicho de atomização ou um atomizador de disco em alta velocidade centrífugo.

[0059] Por exemplo, em certas modalidades da presente invenção, a secagem por pulverização pode ser executada de acordo com o sistema exemplar que é ilustrado na Figura 1. Referindo-se agora à Figura 1, em certas modalidades, a suspensão final pode ser circulada através de um reservatório ligado no ponto C (por exemplo, por uma bomba peristáltica D). Quando a suspensão passa através do esguicho de atomização F, pode ser misturada com o gás de atomização (em que o gás de atomização pode entrar no sistema no ponto E, por exemplo). A temperatura do esguicho de atomização F pode estar no, ou acima, ponto de ebulição do componente de ebulição mais elevada da suspensão final. A névoa de composição catalisadora assim formada na câmara de secagem G pode então secar na presença de gás de secagem inerte aquecido, que pode entrar na câmara de secagem G no ponto A, e que pode ser aquecida pelo aquecedor B antes da entrada. Quaisquer partículas de catalisador secadas por pulverização tendo um diâmetro indesejavelmente grande pode fracassar ao entrar no fluxo de gás de secagem inerte aquecido, e pode cair em um pote de coleta demasiado grande H. O resíduo das partículas de catalisador secadas por pulverização pode continuar através da saída da câmara de secagem I para dentro do separador ciclone J, em que as partículas de catalisador secadas por pulverização podem se separar da corrente de gás, e podem cair dentro do pote de coleta de produto removível K, do qual as partículas de catalisador secadas por pulverização podem ser recuperadas. O gás de secagem pode ser extraído através de um aspirador L, e pode ser removido do sistema no ponto M. Um outro exemplo de um processo adequado para partículas de secagem por pulverização é descrito, por

exemplo, na Patente U.S. nº 5.290.745.

[0060] As quantidades de catalisador de metalloceno e ativador empregados na suspensão de catalisador de metalloceno, ativador e material de suporte são como se segue. Quando o ativador for um poli(óxido de hidrocarbílalumínio) oligomérico ramificado ou cíclico, a relação molar de átomos de alumínio (a partir do ativador) para o metal de transição (a partir do catalisador de metalloceno) na suspensão está entre cerca de 10 e cerca de 5000, preferivelmente cerca de 50 a cerca de 1000, e mais preferivelmente cerca de 100 a cerca de 500.

[0061] A quantidade de suporte empregado na formação da suspensão é de cerca de 1 a cerca de 80 por cento em peso, preferivelmente cerca de 10 a cerca de 60 por cento em peso, e mais preferivelmente cerca de 20 a cerca de 50 por cento em peso, com base no peso total da composição catalisadora.

[0062] A composição catalisadora suprida secada por pulverização pode opcionalmente conter um composto orgânico ou inorgânico como um aglutinante de modo que a integridade de partícula seja ainda obtida. O aglutinante pode também servir a uma segunda função, tal como a estabilização do produto de poliolefina final contra a oxidação, ou melhora da fluidização de fase gasosa de partículas poliméricas nascentes. Tais compostos são bem-conhecidos na técnica.

[0063] A composição catalisadora suprida secada por pulverização é um material particulado contendo pelo menos um ativador e pelo menos um catalisador de metalloceno em uma matriz de pelo menos um material de suporte inerte. As partículas de composição catalisadora possuem um tamanho médio de partícula de 5 a 500, preferivelmente de 10 a 80,

micrometros. A composição catalisadora pode ser misturada com um material de proteção adequado tal como óleo mineral para armazenagem.

[0064] A composição catalisadora pode ser usada na polimerização de etileno e opcionalmente monômeros de alfa-olefina superiores, isto é, tendo de 3 a cerca de 8 átomos carbono, em homopolímeros e copolímeros de etileno.

[0065] Em uma modalidade exemplar, o(s) catalisador(es) sustentados são tratados pela sua combinação com os ativadores, e ainda a sua combinação com até 4,0 % em peso (em peso da composição catalisadora) de um agente antiestático, tal como uma amina etoxilada ou metoxilada, um exemplo da qual é Atmer AS-990 (disponível da Ciba of Tarrytown, New York). Em uma outra modalidade exemplar, o(s) catalisador(es) sustentado(s) é/são tratado(s) mediante a sua combinação com os ativadores, e ainda a sua combinação com até 4,0 % em peso (em peso da composição catalisadora) de um sal de metal de carboxilato, tal como um mono, di- ou triestearato de alumínio. Em mais uma outra modalidade exemplar, o(s) catalisador(es) sustentado(s) é/são tratado(s) mediante a sua combinação com os ativadores, e ainda a sua combinação com até 4,0 % em peso (em peso da composição catalisadora) de uma combinação de um agente antiestático e um sal de metal de carboxilato (por exemplo, 2 % em peso do agente antiestático e 2 % em peso do sal de metal de carboxilato em algumas modalidades, ou 3 % em peso do agente antiestático e 1 % em peso do sal de metal de carboxilato em algumas modalidades, ou 1 % em peso de agente antiestático e 3 % em peso do sal de metal de carboxilato em algumas modalidades, ou coisa parecida). Em certas outras modalidades

exemplares da presente invenção, as concentrações de MAO e metalloceno na composição catalisadora são otimizadas tais que o agente antiestático e/ou o sal de metal de carboxilato estão presentes em uma quantidade de menos do que 4,0 % em peso, tal como, por exemplo, 2 % em peso (por exemplo, uma combinação de 1 % em peso de agente antiestático e 1 % em peso do sal de metal de carboxilato em algumas modalidades, ou 2 % em peso do agente antiestático e 0 % em peso do sal de metal de carboxilato em algumas modalidades, ou 0 % em peso do agente antiestático e 2 % em peso do sal de metal de carboxilato em algumas modalidades, ou coisa parecida). Em mais outras modalidades da presente invenção, as concentrações de MAO e metalloceno na composição catalisadora são otimizadas tais que o agente antiestático está ausente ou substancialmente ausente da composição catalisadora.

Processo de Polimerização de Fase Gasosa

[0066] O processo de polimerização pode ser conduzido na fase gasosa em um reator de leito agitado ou fluidizado, ou em um reator de fase de pasta fluida usando equipamento e procedimentos bem-conhecidos na técnica. O monômero de etileno e opcionalmente um ou mais monômeros de alfa-olefina superiores (por exemplo, um comonômero selecionado do grupo consistindo em alfa-olefinas C4 a C8) são colocados em contato com uma quantidade efetiva de composição catalisadora em uma temperatura e uma pressão suficientes para iniciar a polimerização, durante um tempo suficiente para formar uma composição de poliolefina. O processo é conduzido substancialmente na ausência de venenos de catalisador tais como umidade, oxigênio, dióxido de carbono e acetileno, visto que apenas quantidades menores (por exemplo, menos do que ou

igual a 2 ppm) de tais materiais foram observados de afetar a polimerização adversamente.

[0067] A uma ou mais pressões de reator em um processo de fase gasosa (estágio único ou dois ou mais estágios) podem variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), e na faixa de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig) em uma outra modalidade, e na faixa de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig) em mais uma outra modalidade.

[0068] Os aditivos convencionais podem ser incluídos no processo. Quando o hidrogênio for usado como um agente de transferência de cadeia no processo, é usado em quantidades que variam entre cerca de 0,001 a cerca de 10 mols de hidrogênio per mol de etileno acrescido de comonômero. Também, como desejável para o controle de temperatura do sistema, quaisquer materiais inertes para a composição catalisadora e reagentes podem também estar presente no sistema.

[0069] Geralmente, um co-catalisador externo não é usado nos métodos da presente invenção, e conseqüentemente, um co-catalisador externo geralmente está ausente ou substancialmente ausente do reator de fase gasosa durante o processo de polimerização de fase gasosa. Geralmente, o processo de pasta fluida ou fase gasosa é operado na presença de um sistema catalisador tipo metaloceno de ligante volumoso secado por pulverização da invenção e na ausência de, ou essencialmente livre de, quaisquer co-catalisadores externos, tais como trietilalumínio, trimetilalumínio, triisobutilalumínio e tri-n-hexilalumínio e cloreto de dietil alumínio, zinco de dibutila e similares. Por "essencialmente livre", significa que estes compostos não são

deliberativamente adicionados ao reator ou quaisquer componentes de reator, e se presentes, estão presentes em menos do que 1 ppm no reator.

[0070] A composição catalisadora suprida secada por pulverização possui boa atividade tanto em reatores de leito fluidizado quanto em reatores de pasta fluida. Em particular, a atividade da composição catalisadora suprida secada por pulverização é comparável àquela de catalisadores de metaloceno tanto sustentados quanto não sustentados (por exemplo, em solução).

Produto Polimérico da Invenção

[0071] As poliolefinas produzidas de acordo com os métodos da presente invenção podem ser misturadas com aditivos para formar composições que podem depois ser usadas nos artigos de fabricação. Estes aditivos incluem antioxidantes, agentes de nucleação, descontaminantes ácidos, plastificantes, estabilizantes, agentes anticorrosão, agentes de sopro, outros absorventes de luz ultravioleta tais como antioxidantes de quebra da cadeia, etc., abafadores, agentes antiestáticos, agentes de deslizamento, pigmentos, tinturas e cargas e agentes de cura tais como peróxido. Estes e outros aditivos comuns na indústria de poliolefina podem estar presentes nas composições de poliolefina de 0,01 a 50 % em peso em uma modalidade exemplar, e de 0,1 a 20 % em peso em uma outra modalidade exemplar, e de 1 a 5 % em peso em mais uma outra modalidade exemplar, em que uma faixa desejável pode incluir qualquer combinação de qualquer limite de % em peso superior com qualquer limite de % em peso inferior.

[0072] Em particular, os antioxidantes e estabilizantes tais como fosfitos, aminas impedidas, e antioxidantes

fenólicos podem estar presentes nas composições de poliolefina da invenção de 0,001 a 5 % em peso em uma modalidade exemplar, de 0,001 a 0,8 % em peso em uma outra modalidade exemplar, e de 0,02 a 0,5 % em peso em mais uma outra modalidade exemplar. Exemplos não limitativos de fosfitos orgânicos que são adequados são tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (IRGAFOS 168) e difosfito de di(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol (ULTRANOX 626). Exemplos não limitativos de aminas impedidas incluem poli[2-N,N'-di(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-hexanodiamina-4-(1-amino-1,1,3,3-tetrametilbutano)sintriazina] (CHIMASORB 944); bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato (TINUVIN 770). Exemplos não limitativos de antioxidantes fenólicos incluem pentaeritritil tetraquis(3,5-di-terc-butli-4-hidroxifenil) propionato (IRGANOX 1010); e 1,3,5-Tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil-isocianurato (IRGANOX 3114).

[0073] As cargas podem estar presentes de 0,1 a 50 % em peso em uma modalidade exemplar, e de 0,1 a 25 % em peso da composição em uma outra modalidade exemplar, e de 0,2 a 10 % em peso em mais uma outra modalidade exemplar. As cargas desejáveis incluem, mas não são limitadas a elas, dióxido de titânio, carbureto de silício, sílica (e outros óxidos de sílica, precitados ou não), óxido de antimônio, carbonato de chumbo, branco de zinco, litopone, zircônio, corindo, espinélio, apatita, pó de Barytes, sulfato de bário, magnesita, negro-de-fumo, dolomita, carbonato de cálcio, talco e compostos de hidrotalcita dos íons de Mg, Ca ou Zn com Al, Cr ou Fe e CO₃ e/ou HPO₄, hidratados ou não; pó de quartzo, carbonato de magnésio clorídrico, fibras de vidro, argilas, alumina, e outros óxidos e carbonatos de metal,

hidróxidos de metal, cromo, fósforo e retardadores de chama, trióxido de antimônio, sílica, sílica, e misturas destes. Estas cargas podem particularmente incluir quaisquer outras cargas e cargas porosas e suportes conhecidos na técnica.

[0074] Os sais de ácido graxo podem também estar presentes nas composições de poliolefina da presente invenção. Tais sais podem estar presentes de 0,001 a 2 % em peso da composição em uma modalidade exemplar, e de 0,01 a 1 % em peso em outra modalidade exemplar. Exemplos de sais de metal de ácido graxo incluem ácido láurico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido estearílico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido benzóico, ácido hidroxisteárico, ácido ricinoléico, ácido naftênico, ácido oléico, ácido palmítico, e ácido erúcico, metais adequados incluindo Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb e assim por diante. Os sais de ácido graxo desejáveis são selecionados de estearato de magnésio, estearato de cálcio, estearato de sódio, estearato de zinco, oleato de cálcio, oleato de zinco e oleato de magnésio.

[0075] Com respeito ao processo físico de produção da mistura de poliolefina e um ou mais aditivos, mistura suficiente deve ocorrer para garantir que uma mistura uniforme será produzida antes da conversão em um produto acabado. A poliolefina adequada para uso na presente invenção pode ser qualquer forma física quando usada para mistura com um ou mais aditivos. Em uma modalidade exemplar, os grânulos do reator (definidos como os grânulos de polímero que são isolados do reator de polimerização) são usados para misturar com os aditivos. Os grânulos do reator possuem um diâmetro médio de 10 μ m a 5 mm, e de 50 μ m a 10 mm em uma modalidade exemplar. Alternativamente, a poliolefina está na forma de

péletes, tais como, por exemplo, grânulos tendo um diâmetro médio de 1 mm a 6 mm que são formados a partir da extrusão de metal dos grânulos do reator.

[0076] Um método de misturar os aditivos com a poliolefina é colocar em contato os componentes em um copo de vidro ou outro meio de mistura física, a poliolefina estando na forma de grânulos do reator. Isto pode depois ser seguido, se desejável, pela mistura em fusão em um extrusor. Um outro método de misturar os componentes é fundir a mistura dos grânulos de poliolefina com os aditivos diretamente em um extrusor, Brabender ou qualquer outro meio de mistura em fusão.

[0077] A poliolefina resultante e as composições de poliolefina da presente invenção podem ser ainda processadas por qualquer meio adequado tal como por calandragem, fundição, revestimento, combinação, extrusão, espumação; todas as formas de moldagem incluindo a moldagem por compressão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, moldagem rotacional e moldagem por transferência; sopro ou fundição de película e todos os métodos de formação de película para obter, por exemplo, orientação uniaxial ou biaxial; termoformação, assim como por laminação, pultrusão, protrusão, redução por extração, não tecido, fiação em fusão, sopro em fusão, e outras formas de formação de tecido de fibra e não tecido, e combinações destes. Estas e outras formas de técnicas de processamento adequadas são descritas em, por exemplo, *Plastics Processing* (Radian Corporation, Noys Data Corp. 1986).

[0078] No caso de moldagem por injeção de vários artigos, misturas simples no estado sólido dos grânulos servem

igualmente assim como misturas em estado de fusão peletizadas de grânulos poliméricos em estado natural, de grânulos com grãos, ou de grãos dos dois componentes, visto que o processo de formação inclui uma refundição e mistura da matéria-prima. No processo de moldagem por compressão de dispositivos médicos, no entanto, pouca mistura dos componentes de fusão ocorre, e uma mistura de fusão peletizada deve ser preferida sobre as misturas simples em estado sólido dos grãos e/ou grânulos constituintes. Aqueles versados na técnica serão capazes de determinar o procedimento apropriado para mistura dos polímeros para equilibrar a necessidade de mistura íntima dos ingredientes de componente com o desejo de economia do processo.

[0079] Os polímeros da presente invenção, em uma modalidade exemplar, possuem um índice de fusão (MI) ou (I_2) como medido por ASTM-D-1238-E (190/2.16) na faixa de 0,01 dg/min a 1000 dg/min, mais preferivelmente de cerca de 0,01 dg/min a cerca de 100 dg/min, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,1 dg/min a cerca de 50 dg/min, e o mais preferível de cerca de 0,1 dg/min a cerca de 10 dg/min, e ainda mais preferivelmente de 0,1 dg/min a 5 dg/min.

[0080] Os polímeros da presente invenção, em uma modalidade exemplar, possuem uma relação de fluxo em fusão (I_{21}/I_2) (I_{21} é medido por ASTM-D-1238-F, [190/21.6]) de 10 a 300, mais preferivelmente de cerca de 10 a menos do que 250, e de 15 a 200 em mais uma outra modalidade exemplar, e de 20 a 180 em mais uma outra modalidade exemplar, e de 15 a 30 em mais uma outra modalidade exemplar, e de 10 a 40 em mais uma outra modalidade exemplar, e de 10 a 50 em mais uma outra modalidade exemplar, em que uma faixa desejável pode incluir

qualquer combinação de qualquer limite superior com qualquer limite inferior.

[0081] As propriedades reológicas comuns, métodos de processamento e aplicações de uso final de poliolefinas com base em metaloceno são debatidas em, por exemplo, *Metallocene-Based Polyolefins* 400-554 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000). As composições poliolefínicas da presente invenção são adequadas para tais artigos como películas, fibras e tecidos não tecidos, artigos extrusados e moldados. Exemplos de películas incluem películas sopradas ou fundidas formadas por coextrusão ou por laminação úteis como película de contração, película de união, películas de extensão, películas de lacre, películas orientadas, embalagens de refeição leve, bolsas de atividade pesada, sacos de armazém, embalagem de alimentos cozidos e congelados, embalagem médica, forros industriais, membranas, etc. em aplicações de contato com o alimento e sem contato com o alimento, películas e folhas agrícolas. Exemplos de fibras incluem fiação em fusão, fiação em solução e operações de fibra soprada em fusão para uso na forma tecida ou não tecida para produzir filtros, tecidos de fralda, produtos de higiene, peças de roupa médicas, geotêxteis, etc. Exemplos de artigos extrusados incluem tubulação, tubulação médica, arame e revestimentos de cabo, cano, geomembranas, e forros de tanque. Exemplos de artigos moldados incluem construções de única e múltiplas camadas na forma de garrafas, tanques, artigos ocos grandes, recipientes alimentícios rígidos e brinquedos, etc.

[0082] Outros artigos desejáveis que podem ser produzidos a partir das e/ou incorporados às poliolefinas da presente

invenção incluem componentes automotivos, equipamento esportivo, móveis ar livre (por exemplo, móveis de jardim) e equipamento de parque de diversões, componentes de barco e embarcação, e outros tais artigos. Mais particularmente, os componentes automotivos incluem tais como pára-choques, malhas, peças de remate, guarda-lamas e painéis de instrumento, porta exterior e componentes do capô, dispositivo para neutralizar a suspensão, pára-brisa, calotas, caixa de espelho, painel do chassi, moldagem lateral protetora, e outros componentes internos e externos associados com automóveis, caminhões, barcos e outros veículos.

[0083] Outros artigos e mercadorias úteis podem ser formados economicamente ou incorporar as poliolefinas produzidas pela prática de nossa invenção, incluindo: engradados, recipientes, material de acondicionamento, utensílios de laboratório, capachos de piso de escritório, cabos de amostra de instrumentação e janelas de amostragem; recipientes de armazenagem de líquidos par uso médico tais como bolsas, sacolas e garrafas para armazenagem e infusão IV de sangue ou soluções; embrulho ou recipiente de alimentos conservados por irradiação, outros dispositivos médicos incluindo kits de infusão, cateteres, e terapia respiratória, assim como materiais de acondicionamento para dispositivos médicos e alimentos que podem ser irradiados por radiação gama ou ultravioleta incluindo bandejas, assim como líquido armazenado, particularmente água, leite ou suco, recipientes incluindo servidores de unidade e recipientes de armazenagem de volume.

EXEMPLOS

[0084] De modo a fornecer uma compreensão melhor da presente invenção, incluindo as suas vantagens representativas, os seguintes exemplos de algumas modalidades exemplares são oferecidos. De nenhuma maneira tais exemplos devem ser interpretados como limitativo, ou para definir, o escopo da invenção.

[0085] A atividade para reações de fase gasosa em laboratório foi medida em gramas de polietileno/[(mmol de metal) (horas) 0,7 MPa (100 psi) etileno)].

[0086] PDI é o Índice de Polidispersidade, que é equivalente à Distribuição de Peso Molecular (M_w/M_n , onde M_w é o peso molecular médio ponderado, e M_n é o peso molecular médio numérico). O PDI é determinado pela cromatografia de permeação de gel usando colunas de poliestireno reticulado; sequência de tamanho de poro: 1 coluna menor do que 1000 Å, 3 colunas de 5×10^7 Å misturadas; solvente de 1,2,4-triclorobenzeno em 140 °C com detecção do índice refrativo.

[0087] Óleo Kaydol, um óleo mineral branco, foi adquirido da Witco Corporation, e foi purificado pela desgaseificação com nitrogênio durante cerca de 1 hora seguido pelo aquecimento em 80°C sob vácuo durante 10 horas.

[0088] $(\text{PrCp})_2\text{HfCl}_2$ é dicloreto de bis(n-propilciclopentadienil)háfio, disponível da Boulder Scientific Company.

[0089] MAO é metilalumoxano em tolueno (30 por cento em peso), disponível da Albemarle Corporation.

[0090] SMAO é MAO sustentado por sílica, e foi preparado pelo seguinte procedimento. Uma solução de tolueno de MAO foi preparada pela mistura de 960 gramas de 30 % em peso de MAO em 2,7 litros de tolueno desgaseificado. Esta solução foi

agitada em temperatura ambiente, enquanto 850 g de sílica-gel (Ineos 757, desidratada em 600 °C) foram adicionados. A pasta fluida resultante foi agitada em temperatura ambiente durante cerca de 1 hora, e o solvente foi removido sob pressão reduzida com uma corrente de nitrogênio a 85 °C. A secagem continuou até que a temperatura do material permanecesse constante durante 2 horas. O pó branco de circulação livre resultante demonstrou uma carga de alumínio de cerca de 4,67 mmols de Alumínio por grama de sólido.

Preparação das Composições Catalisadoras de Amostra Nos. 1 e 2

[0091] A composição catalisadora de amostra no. 1 foi preparada mediante a mistura de 25 gramas de dicloreto de bis(n-propilciclopentadienil)háfênio com 6,39 quilogramas de uma solução a 10 % em peso de MAO em tolueno, e com 0,91 quilogramas de sílica defumada (Cabosil TS-610). O metaloceno, solução de MAO em tolueno, e sílica defumada foram introduzidos em um dispositivo de atomização, desse modo produzindo gotículas que foram colocadas em contato com a corrente de gás para evaporar o líquido, desse modo formando um pó. O rendimento real era de 1,5 quilograma. Negligenciando o tolueno residual no produto secado por pulverização, o peso do produto teórico foi calculado de ser 1,57 quilograma.

[0092] A composição catalisadora de amostra no. 2, uma amostra comparativa, foi preparada de acordo com o seguinte procedimento. Uma solução de óleo Kaydol foi fornecida que compreende 0,040 grama de $(\text{PrCp})_2\text{HfCl}_2$ (0,0863 mmol) em 18,3 gramas de óleo Kaidol. Cerca de 2,223 gramas de SMAO foram adicionados à solução de óleo Kaidol. A pasta fluida

resultante depois foi agitada durante cerca de 16 horas em temperatura ambiente. O catalisador sólido foi recuperado primeiro pela extração por filtração do óleo, e depois lavagem três vezes com 15 mililitros de hexano, seguido pela secagem em temperatura ambiente durante cerca de 1 hora. O sólido esbranquiçado resultante (2,250 gramas, 99 % de rendimento) demonstrou uma carga Hf final de 0,0381 mmol por grama de catalisador sólido, e uma relação de Al/Hf de cerca de 121.

[0093] Uma comparação de Composições Catalisadoras de Amostra nos. 1 e 2 é fornecida na tabela abaixo.

Tabela 1

Composição Catalisadora	Alumínio (% em peso)	Alumínio (mmol/grama)	Háfnio (% em peso)	Háfnio (mmol/grama)	Relação de Al/Hf
No. 1	16,3	6,04	0,61	0,034	178
No.2	12,4	4,59	0,68	0,038	121

[0094] As Composições Catalisadoras de Amostra nos. 1 e 2 foram reagidas em um reator de fase gasosa de laboratório (1,65 litro, autoclave de aço inoxidável, equipado com um agitador mecânico de velocidade variável, e normalmente operado em um ângulo de 45° da vertical durante a polimerização) de acordo com o seguinte procedimento. Tipicamente, o primeiro reator foi carregado com cerca de 200 gramas de NaCl, e secado por aquecimento em 95°C sob uma corrente de nitrogênio seco durante 60 minutos. Após o esfriamento para 80°C, 3,0 gramas de SMAO foram adicionados para descontaminar as impurezas.

[0095] Pela razão do MAO (no SMAO) ser ancorado no suporte de sílica, o MAO geralmente não reage com as Composições Catalisadoras de Amostra nos. 1 ou 2 dentro do reator de fase gasosa. De preferência, o SMAO interage principalmente com

materiais de mobilidade relativamente maior (por exemplo, umidade, ar e outras impurezas líquidas). De acordo com a presente invenção, o SMAO não foi pré-misturado com as Composições Catalisadoras de Amostra nos. 1 ou 2 sustentadas, mas de preferência foi adicionado em um estágio inicial de condicionamento do reator.

[0096] O reator foi depois lacrado, e os componentes foram agitados suavemente. O hidrogênio pré-suprido e 1-hexeno foram expandidos com um fluxo de etileno; a relação de H_2/C_2 foi de 0,0012, e a relação de C_6/C_2 foi de 0,015. O reator depois foi aquecido para uma temperatura de polimerização específica, e submetido a pressão em uma pressão total de 250 psi com etileno. A pressão parcial de etileno foi de cerca de 1,4 MPa (210 psi). Assim que o estado constante foi alcançado, cerca de 0,020 grama de uma composição catalisadora de amostra (como especificado na Tabela 2) foi submetido a pressão com um fluxo de nitrogênio para começar a polimerização. O aquecimento continuou para manter a temperatura de polimerização específica. A não ser que de outra maneira observada, a polimerização continuou durante 60 minutos, durante cujo tempo etileno, hidrogênio e 1-hexeno continuamente foram adicionados ao reator para manter uma pressão total constante de 1,7 MPa (250 psi). Após 60 minutos, o reator foi dado vazão e aberto. A amostra foi pesada, lavada várias vezes com água para remover NaCl, e secada em um forno a vácuo em 80 °C durante a noite.

[0097] Os resultados das reações descritas acima são apresentados nas tabelas abaixo:

Tabela 2

Operação	Catalisador	Temp (C)	Atividade	% de melhora	MI	MFR	PM	PDI
1	Composição Catalisadora de Amostra No. 1	75	93.016	57	1	25	123.293	3,2
C1	Composição Catalisadora de Amostra No. 2	75	59.210	-----	0.9	34	138.010	3,8
2	Composição Catalisadora de Amostra No. 1	85	116.590	68	1.2	20	117.247	2,7
C2	Composição Catalisadora de Amostra No. 2	85	69.276	---	1	22	120.610	3

[0098] Embora a presente invenção tenha sido descrita e ilustrada com referência às modalidades particulares, aqueles de habilidade usual na técnica observarão que a invenção proporciona a si mesma muitas diferentes variações não ilustradas aqui. Por estas razões, então, referência deve ser feita unicamente às reivindicações anexas para os propósitos de determinar o escopo da presente invenção. Além disso, certos aspectos da presente invenção são descritos em termos de uma série de limites superiores numéricos e uma série de limites inferiores numéricos. Deve ser observado que as faixas formadas por qualquer combinação destes limites estão dentro do escopo da invenção a não ser que de outra maneira indicada.

[0099] A não ser que de outra maneira indicada, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, propriedades, condições de reação, e assim por diante, usados no relatório descritivo e reivindicações devem ser entendidos como aproximações com base nas propriedades desejadas procuradas a serem obtidas pela presente invenção, e o erro de medição, etc. e devem pelo menos ser interpretados levando em consideração o número de dígitos significativos relatados e mediante a aplicação de técnicas de arredondamento usuais. Apesar de que as faixas e valores numéricos que apresentam o amplo escopo da invenção sejam aproximações, os valores numéricos apresentados são relatados tão precisamente quanto possíveis.

REIVINDICAÇÕES

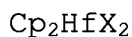
1. Processo de fase gasosa para a produção de poliolefinas, compreendendo as etapas de:

(a) formar uma suspensão que compreende (i) um catalisador de metaloceno, (ii) um ativador, e (iii) um material de suporte, em um diluente;

(b) secar por pulverização a suspensão para formar uma composição catalisadora; e

(c) contatar a composição catalisadora com etileno e pelo menos um comonômero selecionado do grupo consistindo de alfa-olefinas C₄ a C₈ em um leito fluidizado de um reator de fase gasosa durante um tempo suficiente para formar uma composição de poliolefina, em que um co-catalisador externo está ausente ou substancialmente ausente do reator de fase gasosa;

sendo que o catalisador de metaloceno é representado pela seguinte fórmula:



em que Cp é uma ciclopentadienila, sendo o processo caracterizado pelo fato de que pelo menos um Cp é substituído com um grupo selecionado do grupo consistindo de halogênios, C₁ a C₁₀ alquilas, C₁ a C₂₀ alcóxis, C₅ a C₂₀ arilalquilas, C₅ a C₂₀ alquilarilas, e combinações dos mesmos; e

X é um grupo de partida aniônico selecionado do grupo consistindo de haletos e C₁ a C₁₀ alquilas.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ativador ser metilaluminoxano.

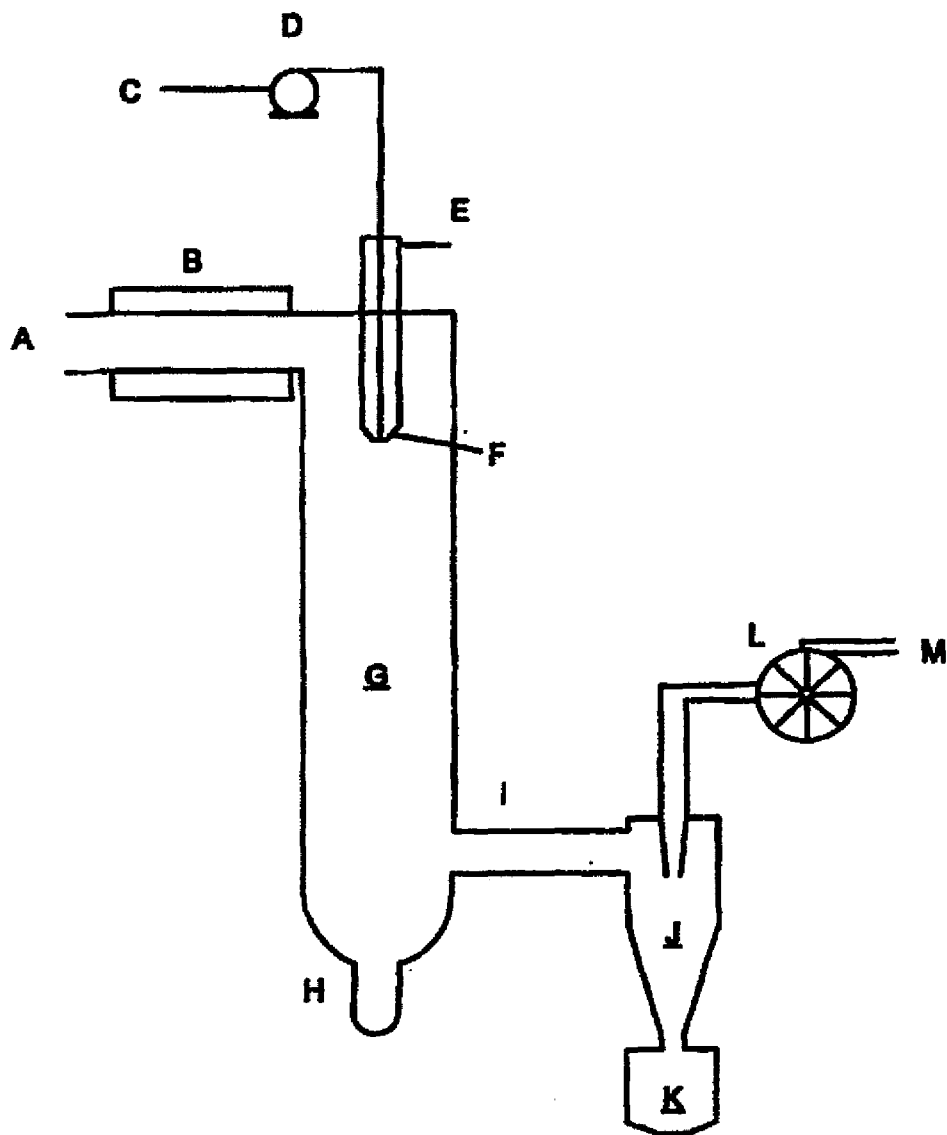
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o pelo menos um Cp ser substituído com um grupo selecionado de C₅ a C₂₀ arilalquilas, C₅ a C₂₀ alquilarilas, e combinações das mesmas.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que X é um grupo de partida aniônico selecionado do grupo consistindo de C₁ a C₁₀ alquilas.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador de metalloceno ser bis(n-propilciclopentadienil)háfênio.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o catalisador secado por pulverização ser preparado de acordo com o método do Exemplo.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o catalisador ser contatado com etileno e 1-hexeno de acordo com o protocolo do Exemplo.

**FIG. 1**