



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

(11) PI 0916802-8 B1



(22) Data do Depósito: 13/07/2009

(45) Data de Concessão: 14/05/2019

(54) Título: COMPOSIÇÕES CATALISADORAS DE MEIO METALOCENO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA E COMPOSTO

(51) Int.Cl.: B01J 31/22; C08F 4/6592; C08F 10/00; C07F 17/00.

(30) Prioridade Unionista: 14/07/2008 US 12/172,805.

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

(72) Inventor(es): MAX P. MCDANIEL; MATTHEW G. THORN; ELIZABETH A. BENHAM.

(86) Pedido PCT: PCT US2009004047 de 13/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/008515 de 21/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/01/2011

(57) Resumo: "TURBINA EÓLICA" A presente invenção está correlacionada a uma 5 aperfeiçoada construção de turbina eólica, cujo objetivo é aumentar a sua estabilidade e melhorar o equilíbrio entre o di to gerador e a torre, assim como, separar o referido gerador da função de parte estrutural de apoio, possibilitando dirigir a força gerada na turbina para os 10 elementos do gerador.

**COMPOSIÇÕES CATALISADORAS DE MEIO METALOCENO, PROCESSO DE
POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA E COMPOSTO**

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção está geralmente relacionada ao
5 campo de catálise de polimerização de olefina, composições
catalisadoras, métodos para a polimerização e
copolimerização de olefinas e poliolefinas. Mais
especificamente, esta invenção está relacionada a compostos
de meio metaloceno com um ligante contendo heteroátomo
10 ligando ao metal de transição e composições catalisadoras
empregando estes compostos híbridos.

Poliolefinas como homopolímero de polietileno de alta
densidade (HDPE) e copolímero de polietileno de baixa
densidade linear (LLDPE) podem ser produzidas utilizando-se
15 diversas combinações de sistemas catalisadores e processos
de polimerização. Um método que pode ser usado para
produzir estas poliolefinas emprega um sistema catalisador
baseado em cromo. Resinas HDPE e LLDPE produzidas
utilizando-se um sistema de catalisador baseado em cromo
20 geralmente tem uma ampla distribuição de peso molecular.
Por exemplo, resinas tendo um índice de polidispersidade
(PDI) maior que 6 não são incomuns. Resinas de poliolefinas
produzidas utilizando-se um catalisador de cromo também têm
um baixo nível de ramificação de cadeia longa. Esta
25 combinação de propriedades é difícil de ser duplicada com
outros sistemas catalisadores comercialmente viáveis.
Catalisadores de metaloceno, por exemplo, geralmente
produzem poliolefinas com uma distribuição de peso
molecular muito mais estreita e têm uma quantidade muito
30 pequena ou muito grande de ramificação de cadeia longa. Da

mesma forma, sistemas catalisadores do tipo Ziegler produzem resinas de poliolefina que são tipicamente muito mais estreitas na distribuição do peso molecular e não têm substancialmente nenhuma ramificação de cadeia longa.

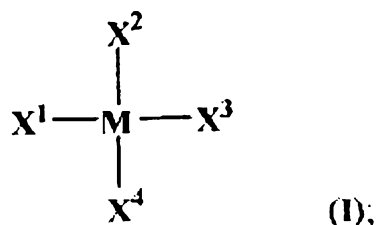
5 Resinas de poliolefinas produzidas utilizando-se um catalisador Ballard geralmente têm um peso molecular muito grande, uma distribuição de peso molecular muito ampla e contêm uma ramificação de cadeia muito longa.

Seria benéfico ter um sistema de catalisador sem cromo
10 que pudesse produzir um homopolímero ou copolímero de poliolefina tendo a combinação desejada de uma distribuição de peso molecular relativamente ampla e um nível relativamente baixo de ramificação de cadeia longa. Consequentemente, a presente invenção é feita para esta
15 finalidade.

RESUMO DA INVENÇÃO

A presente invenção está de maneira geral relacionada a novas composições catalisadoras, métodos para preparar composições catalisadoras, métodos para usar as composições
20 catalisadoras para polimerizar olefinas, as resinas poliméricas produzidas utilizando-se estas composições catalisadoras e artigos produzidos utilizando-se estas resinas poliméricas. Particularmente, a presente invenção está relacionada a compostos de meio metalloceno com um
25 ligante contendo heteroátomo ligado ao metal de transição e composições catalisadoras empregando estes compostos de metalloceno híbridos. As composições catalisadoras da presente invenção que contêm estes compostos de metalloceno híbridos podem ser usadas para produzir, por exemplo,
30 homopolímeros e copolímeros baseados em etileno.

A presente invenção apresenta novos compostos de metalloceno híbridos tendo uma metade de metalloceno e um ligante contendo heteroátomo. De acordo com um aspecto da presente invenção, estes compostos de metalloceno híbridos
 5 sem ligação em ponte têm a fórmula.



10 onde:

M é Zr, Hf ou Ti;

X¹ e X² são, independentemente, um haleto ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos;

15 X³ é um grupo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil substituído ou não substituído, quaisquer substituintes em X³ sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos;

20 X⁴ é -O-R^A, -NH-R^A, -PH-R^A, -S-R^A ou -CR^B=NR^C,

onde:

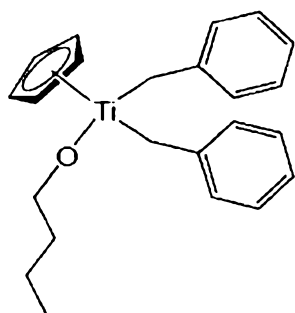
R^A é um grupo aril substituído por um substituinte alquenil, quaisquer substituintes em R^A exceto o substituinte alquenil sendo independentemente um átomo de
 25 hidrogênio ou um grupo alquil, alquenil ou alcoxi substituído ou não substituído; e

R^B e R^C sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos.

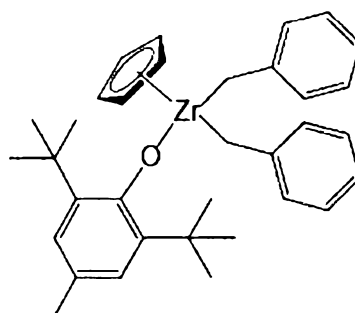
30 Composições catalisadoras contendo estes compostos de

metalloceno híbridos sem ligação em ponte também são apresentados pela presente invenção. Em um aspecto, uma composição catalisadora é revelada, que compreende um produto de contato de um composto de metalloceno híbrido e um ativador. Esta composição catalisadora pode compreender também um composto de organoalumínio. O ativador pode ser um suporte de ativador, um composto de aluminoxano, um composto de organoboro ou organoborato, um composto iônico ionizante, ou combinações dos mesmos.

Em um outro aspecto, uma composição catalisadora compreendendo um produto de contato de um composto metalloceno híbrido e um ativador é apresentada. Neste aspecto, o composto metalloceno híbrido é:

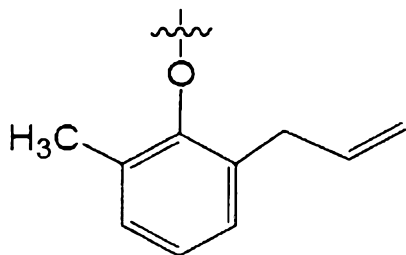


;



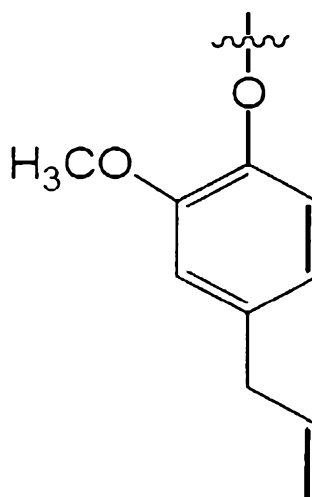
; ou

Indenil(X^4)Zr(CH₂Ph)₂; onde X^4 é

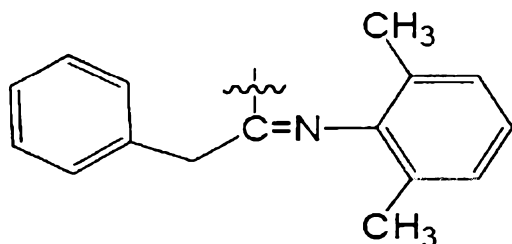


;

;



; ou



5 ; e Ph é uma abreviatura para fenil. Esta composição catalisadora pode compreender também um composto de organoalumínio e o ativador pode ser um suporte de ativador, um composto de aluminóxano, um composto de organoboro ou organoborato, um composto iônico
10 ionizante, ou combinações dos mesmos.

A presente invenção contempla também um processo para polimerizar olefinas na presença de uma composição catalisadora, o processo compreendendo a colocação em contato da composição catalisadora com um monômero de
15 olefina e opcionalmente um comonômero de olefina sob condições de polimerização para produzir polímero ou copolímero. A composição catalisadora pode compreender um produto de contato de um composto de metalloceno híbrido e um ativador. Opcionalmente, compostos de organoalumínio
20 podem ser usados neste processo. O ativador pode ser um suporte de ativador, um composto de aluminóxano, um composto de organoboro ou organoborato, um composto iônico ionizante, ou uma combinação dos mesmos.

Polímeros produzidos a partir da polimerização de
25 olefinas, resultando em homopolímeros ou copolímeros, podem ser usados para produzir diversos artigos de fabricação.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A FIG. 1 apresenta uma representação das distribuições de peso molecular dos polímeros do Exemplo 3 e Exemplo 4.

30 A FIG. 2 apresenta uma representação das distribuições

de peso molecular dos polímeros do Exemplo 5 e Exemplo 6.

A FIG. 3 apresenta uma representação de viscosidade de fusão dinâmica x frequência medida a 190°C para os polímeros dos Exemplos 4-7.

5 A FIG. 4 apresenta uma representação de viscosidade de fusão dinâmica x frequência medida a 190°C para os polímeros dos Exemplos 8-12.

DEFINIÇÕES

Para definir com maior clareza os termos aqui
10 utilizados, as seguintes definições são apresentadas:

O termo "polímero" significa homopolímeros compreendendo etileno e copolímeros de etileno e um comonômero. "Polímero" significa também homopolímeros e copolímeros de qualquer monômero de olefina aqui revelados
15 (por exemplo, propileno).

O termo "co-catalisador" refere-se de maneira geral a compostos de organoalumínio que podem constituir um componente de uma composição catalisadora. Além disso, "co-catalisador" pode se referir a outros componentes de uma
20 composição catalisadora incluindo, sem limitação, aluminóxanos, compostos de organoboro ou organoborato, compostos iônicos ionizantes, conforme aqui revelados. O termo "co-catalisador" é usado independentemente da função atual do composto ou qualquer mecanismo químico pelo qual o
25 composto pode operar. Em um aspecto desta invenção, o termo "co-catalisador" é usado para diferenciar o componente da composição catalisadora do composto de metalloceno híbrido.

O termo "composto de fluoroorganoboro" é usado com o seu significado comum de fazer referência aos compostos
30 neutros da fórmula BY_3 . O termo "composto de

fluoroorganoborato" também tem o seu significado comum fazendo referência aos sais monoaniônicos de um composto de fluoroorganoboro da forma $[\text{cátion}]^+[\text{BY}_4]^-$, onde Y representa um grupo orgânico fluoretado. Materiais destes tipos são
5 geralmente coletivamente denominados "compostos de organoboro ou organoborato."

O termo "produto de contato" descreve composições nas quais os componentes são colocados em contato em qualquer ordem, de qualquer maneira e por qualquer extensão de
10 tempo. Por exemplo, os componentes podem ser colocados em contato por combinação ou mistura. Além disso, a colocação em contato de qualquer componente pode ocorrer na presença ou ausência de qualquer outro componente das composições aqui descritas. A combinação de materiais ou componentes
15 adicionais pode ser feita por qualquer método adequado. Além disso, o termo "produto de contato" inclui misturas, combinações, soluções, pastas, produtos de reação e semelhantes ou combinações dos mesmos. Apesar de "produto de contato" poder incluir produtos de reação, ele não é
20 necessário para que os respectivos componentes reajam uns com os outros.

O termo mistura "pré-contatada" é usado para descrever uma primeira mistura de componentes catalisadores que são colocados em contato por um primeiro período de tempo antes
25 da primeira mistura ser usada para formar uma mistura "pós-contatada" ou segunda mistura de componentes catalisadores que são colocados em contato por um segundo período de tempo. Frequentemente, a mistura pré-contatada descreve uma mistura de composto (ou compostos) de metaloceno, monômero
30 de olefina e composto (ou compostos) de organoalumínio,

antes que esta mistura seja colocada em contato com um suporte de ativador e composto de organoalumínio adicional opcional. Portanto, pré-contatado descreve componentes que são usados para entrar em contato uns com os outros, mas
5 antes de colocar em contato os componentes na segunda mistura pós-contatada. Consequentemente, esta invenção pode ocasionalmente fazer a diferenciação entre um componente usado para preparar a mistura pré-contatada e este componente após a mistura ter sido preparada. Por exemplo,
10 de acordo com esta descrição, é possível que o composto de organoalumínio pré-contatado, uma vez que seja colocado em contato com o metaloceno e o monômero de olefina, tenha reagido para formar no mínimo um composto químico, formulação ou estrutura diferente do composto de
15 organoalumínio distinto usado para preparar a mistura pré-contatada. Neste caso, o composto ou componente de organoalumínio pré-contatado é descrito como compreendendo um composto de organoalumínio que foi usado para preparar a mistura pré-contatada.

20 Alternativamente, a mistura pré-contatada pode descrever uma mistura de composto de metaloceno, monômero de olefina e suporte de ativador, antes que esta mistura seja colocada em contato com um catalisador de organoalumínio.

De maneira semelhante, o termo mistura "pós-contatada", é usada para descrever uma segunda mistura de
25 componentes catalisadores que são colocados em contato por um segundo período de tempo e que tem um de seus componentes sendo a mistura "pré-contatado" ou primeira mistura de componentes catalisadores que foram colocados em
30 contato por um primeiro período de tempo. Tipicamente, o

termo mistura "pós-contatada" é aqui utilizado para descrever a mistura de composto de metalloceno, monômero de olefina, composto de organoalumínio e suporte de ativador (por exemplo, óxido sólido quimicamente tratado) formado pela colocação em contato da mistura pré-contatada de uma parte destes componentes com quaisquer componentes e adicionados para formar a mistura pós-contatada. Por exemplo, o componente adicional adicionado para formar a mistura pós-contatada pode ser um óxido sólido quimicamente tratado e, opcionalmente, pode incluir um composto de organoalumínio que é o mesmo ou diferente do composto de organoalumínio usado para preparar a mistura pré-contatada, como aqui descrito. Consequentemente, esta invenção pode também ocasionalmente fazer a diferenciação entre um componente usado para preparar a mistura pós-contatada e este componente após a mistura ter sido preparada.

O termo "metalloceno híbrido" descreve um composto de meio metalloceno sem ligação em ponte com um ligante contendo heteroátomo ligado ao metal de transição. Os metalloceno híbridos desta invenção contêm a metade do tipo η^3 a η^5 ciclopentadienil, onde as metades η^3 a η^5 cicloalcadienil incluem ligantes de ciclopentadienil, ligantes de indenil, ligantes de fluorenil e semelhantes, incluindo derivados parcialmente saturados ou substituídos ou análogos de quaisquer destes. Possíveis substituintes destes ligantes incluem hidrogênio, portanto a descrição "derivados substituídos dos mesmos" nesta invenção compreende ligantes parcialmente saturados como tetraidroindenil, tetrahidrofluorenil, octahidrofluorenil, indenil parcialmente saturado, fluorenil parcialmente

saturado, indenil parcialmente saturado substituído, fluorenil parcialmente saturado substituído e semelhantes. Em alguns contextos, o metalloceno híbrido é simplesmente denominado "catalisador", quase da mesma forma que o termo
5 "co-catalisador" é usado a presente invenção para fazer referência, por exemplo, a um composto de organoalumínio. A menos que de outra forma especificado, as seguintes abreviaturas são usadas: Cp para ciclopentadienil; Ind para Indenil; e Flu para fluorenil.

10 Os termos "composição catalisadora", "mistura catalisadora", "sistema catalisador" e semelhantes não dependem do produto real resultante do contato ou reação dos componentes das misturas, da natureza do local catalítico ativo ou do destino do co-catalisador, do
15 composto de metalloceno híbrido, de qualquer monômero de olefina usado para preparar uma mistura pré-contatada ou do suporte do ativador, após combinar estes componentes. portanto, os termos "composição catalisadora", "mistura catalisadora", "sistema catalisador" e semelhantes podem
20 incluir tanto composições heterogêneas quanto composições homogêneas.

O termo "hidrocarbil" especifica um grupo radical hidrocarboneto que inclui, sem limitação, aril, alquil, cicloalquil, alquenil, cicloalquenil, cicloalcadienil,
25 alquinil, aralquil, aralquenil, aralquinil e semelhantes e inclui todos os derivados substituídos, não substituídos, ramificados, lineares, substituídos por heteroátomos dos mesmos.

Os termos "óxido sólido quimicamente tratado",
30 "suporte de ativador óxido sólido", "composto de óxido

sólido tratado" e semelhantes, indicam um óxido sólido inorgânico de porosidade relativamente alta, que apresenta comportamento de acidez de Lewis ou acidez Brønsted e que tenha sido tratado com um componente de retirada de elétrons, normalmente um ânion, é que seja calcinado. O componente de retirada de elétrons é normalmente um composto de origem aniônica de retirada de elétrons. Portanto, o composto de óxido sólido quimicamente tratado compreende um produto de contato calcinado de composto de óxido sólido com composto de origem aniônica de retirada de elétrons. Normalmente, o óxido sólido quimicamente tratado compreende composto de óxido sólido ionizante ácido. Os termos "suporte" e "suporte de ativador" são usados para implicar que estes componentes sejam inertes e estes componentes não devem ser interpretados como um componente inerte da composição catalisadora. O suporte de ativador da presente invenção pode ser um óxido sólido quimicamente tratado.

Para qualquer composto em particular aqui revelado, qualquer estrutura apresentada também engloba todos os isômeros de conformação, regioisômeros e estereoisômeros que possam se originar de um conjunto particular de substituintes. A estrutura engloba também todos os enantiômeros, diastereômeros e outros isômeros ópticos, sejam em formas enantioméricas e racêmicas, bem como mistura de estereoisômeros, como seria reconhecido por alguém familiarizado na área.

Os requerentes revelam diversos tipos de faixas na presente invenção. Elas incluem, sem limitação, uma faixa de números de átomos, uma faixa de números inteiros, uma

faixa de quocientes de peso, uma faixa de quocientes molaes, uma faixa de temperaturas e assim por diante. Quando os requerentes revelam ou reivindicam uma faixa de qualquer tipo, a intenção dos requerentes é revelar ou
5 reivindicar individualmente cada número possível que esta faixa poderia razoavelmente englobar, incluindo os pontos finais da faixa, bem como quaisquer subfaixas e combinações de subfaixas englobadas nas mesmas. Por exemplo, quando os requerentes revelam ou reivindicam uma metade química tendo
10 um determinado número de átomos de carbono, a intenção dos requerentes é revelar ou reivindicar individualmente cada número possível que esta faixa poderia englobar, de acordo com a revelação aqui feita. Por exemplo, quando os requerentes revelam ou reivindicam uma metade química tendo
15 um determinado número de átomos de carbono, a intenção dos requerentes é revelar ou reivindicar individualmente cada número possível que tal faixa pode englobar, de acordo com a revelação da presente invenção. Por exemplo, a revelação de que a metade é um grupo alifático tendo de 1 a 20 átomos
20 de carbono, conforme aqui utilizado, refere-se a uma metade que pode ser selecionada independentemente de um grupo alifático tendo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, ou 20 átomos de carbono, bem como qualquer faixa entre estes dois números (por exemplo, um
25 grupo alifático tendo de 3 a 6 átomos de carbono) incluindo também qualquer combinação de faixas entre estes dois números (por exemplo, um grupo alifático tendo 2 a 4 átomos de carbono e um grupo alifático tendo de 8 a 12 átomos de carbono).

30 De maneira semelhante, um outro exemplo representativo

segue a proporção de peso do organoalumínio em relação ao suporte de ativador em uma composição catalisadora estabelecida em um aspecto desta invenção. Por uma revelação de que a proporção de peso do composto

5 organoalumínio em relação ao suporte do ativador está em uma faixa de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000, os requerentes pretendem mencionar que a proporção de peso pode ser selecionada dentre aproximadamente 10:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente

10 7:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 2:1, aproximadamente 1:1, aproximadamente 1:5, aproximadamente 1:10, aproximadamente 1:25, aproximadamente 1:50, aproximadamente 1:75, aproximadamente 1:100,

15 aproximadamente 1:150, aproximadamente 1:200, aproximadamente 1:250, aproximadamente 1:300, aproximadamente 1:350, aproximadamente 1:400, aproximadamente 1:450, aproximadamente 1:500, aproximadamente 1:550, aproximadamente 1:600,

20 aproximadamente 1:650, aproximadamente 1:700, aproximadamente 1:750, aproximadamente 1:800, aproximadamente 1:850, aproximadamente 1:900, aproximadamente 1:950 ou aproximadamente 1:1000. Além disso, a proporção de peso pode estar dentro de qualquer

25 faixa de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000 (por exemplo, a proporção de peso está em uma faixa de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100) e isto também inclui qualquer combinação de faixas entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1000. De maneira semelhante, todas

30 as outras faixas aqui reveladas devem ser interpretadas de

maneira similar a estes dois exemplos.

Os requerentes reservam-se o direito de descartar ou excluir quaisquer membros individuais de quaisquer tais grupos, inclusive quaisquer subfaixas ou ou combinações de subfaixas dentro do grupo, que possam ser reivindicados de acordo com uma faixa ou de qualquer maneira semelhante, se por qualquer razão os requerentes decidirem reivindicar menos que a medida total da revelação, por exemplo, para contabilizar uma referência da qual os requerentes possam não ter conhecimento no momento do registro do pedido. Além disso, os requerentes reservam-se o direito de descartar ou excluir quaisquer substituintes, análogos, compostos, ligantes, estruturas ou grupos individuais dos mesmos e quaisquer membros reivindicados se por qualquer razão os requerentes decidirem reivindicar menos que a medida total da revelação, por exemplo, para contabilizar uma referência da qual os requerentes não tenham conhecimento no momento do registro do pedido.

O uso de termos mais amplos tais como "compreendendo", "inclui", "tendo" deve ser entendido como dando suporte aos termos mais rígidos "consistindo essencialmente de" ou "consistindo de" ou "composto substancialmente de". O uso do termo "opcionalmente" em relação a qualquer elemento de uma reivindicação significa que o elemento mencionado é necessário ou, alternativamente, não é necessário.

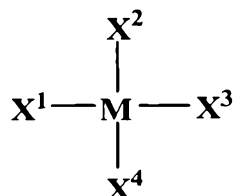
DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida de maneira geral a novas composições catalisadoras, métodos para preparar composições catalisadoras, métodos para usar as composições catalisadoras para polimerizar olefinas, resinas

poliméricas produzidas utilizando estas composições catalisadoras e artigos produzidos usando estas resinas poliméricas. Particularmente, a presente invenção é relacionada a compostos de meio metalloceno com um ligante
5 contendo heteroátomo ligado ao metal de transição e composições catalisadoras empregando estes compostos de metalloceno híbridos.

COMPOSTOS DE METALOCENO HÍBRIDOS

A presente invenção revela novos compostos de metalloceno híbridos tendo uma metade de metalloceno e um ligante
10 contendo heteroátomo e métodos para a produção destes compostos. Para conveniência, estes compostos serão aqui denominados como compostos de metalloceno híbridos. Em um aspecto destas invenção, os compostos de metalloceno
15 híbridos sem ligação em ponte têm a fórmula:



20 (I);

onde:

M é Zr, Hf, ou Ti;

X¹ e X² são independentemente um haleto ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não
25 substituído, ou uma combinação dos mesmos;

X³ é um grupo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil substituído ou não substituído, quaisquer substituintes em X³ sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não
30 substituído, ou uma combinação dos mesmos;

X^4 é $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$, $-S-R^A$, ou $-CR^B=NR^C$,

onde:

R^A é um grupo aril substituído com um substituinte alquenil, quaisquer substituintes em R^A exceto o
5 substituinte alquenil sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alquil, alquenil ou alcoxi substituído ou não substituído; e

R^B e R^C sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou
10 não substituído, ou uma combinação dos mesmos.

A Fórmula (I) acima não destina-se a mostrar a estereoquímica ou posicionamento isomérico das diferentes metades (por exemplo, esta forma não destina-se a mostrar isômeros cis ou trans ou diastereoisômeros R ou S), apesar
15 destes compostos serem contemplados e englobados por esta fórmula.

O metal na fórmula (I), M, é selecionado dentre Zr, Hf, ou Ti. Em um aspecto da presente invenção, M é Zr ou Ti.

20 Na fórmula (I), X^1 e X^2 podem ser independentemente um haleto, tal como um átomo de flúor, cloro, bromo ou iodo. Conforme aqui utilizado, um grupo alifático inclui grupos alquil ou alquenil lineares ou ramificados. De maneira geral, o grupo alifático contém de 1 a 20 átomos de
25 carbono. A menos que de outra forma especificado, os grupos alquil e alquenil aqui descritos destinam-se a incluir todos os isômeros estruturais, lineares ou ramificados, de uma determinada metade; por exemplo, todos os enantiômeros e todos os diastereômeros estão incluídos nesta definição.
30 Como um exemplo, a menos que de outra forma especificado, o

termo propil deve incluir n-propil e isopropil, enquanto que o termo butil deve incluir n-butil, isobutil, t-butil, sec-butil e assim por diante. Por exemplo, exemplos não limitadores de isômeros de octil incluem 2-etil hexil e
5 neoocetil. Exemplos de grupos alquil adequados que podem ser empregados na presente invenção incluem, sem limitação, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil ou decil e semelhantes. Exemplos de grupos de alquenil dentro do escopo da presente invenção incluem, sem
10 limitação, etenil, propenil, butenil, pentenil, hexenil, heptenil, octenil, nonenil, decenil e semelhantes.

Os grupos aromáticos e combinações com grupos alifáticos incluem grupos aril e arilalquil e estes incluem, sem limitação, fenil, fenil substituído por alquil
15 , naftil, naftil substituído por alquil, alquil substituído por fenil, alquil substituído por naftil e semelhantes. De maneira geral, estes grupos e combinações de grupos contêm menos que 20 átomos de carbono. Consequentemente, exemplos não limitantes destas metades que podem ser usadas na
20 presente invenção incluem fenil, tolil, benzil, dimetilfenil, trimetilfenil, feniletil, fenilpropil, fenilbutil, propil-2-feniletil e semelhantes. Os grupos cíclicos incluem metades decicloalquil e cicloalquenil e estas metades podem incluir, sem limitação, ciclopentil,
25 ciclopentenil, ciclohexil, ciclohexenil e semelhantes. Um exemplo de uma combinação incluindo um grupo cíclico é um grupo ciclohexilfenil. A menos que de outra forma especificado, qualquer metade aromática ou cíclica substituída aqui utilizada deve incluir todos os
30 regioisômeros; por exemplo, o termo tolil deve incluir

qualquer posição substituinte possível, isto é, orto, meta ou para.

Em um aspecto da presente invenção, X^1 e X^2 são independentemente um grupo alifático substituído ou não substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono. Em um outro aspecto, X^1 e X^2 são independentemente metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil ou decil. Ainda em outro aspecto, X^1 ou X^2 ou ambos, são trimetilsililmetil. Ainda em outro aspecto, X^1 e X^2 são independentemente etenil, propenil, butenil, pentenil, hexenil, heptenil, octenil, nonenil ou decenil. X^1 e X^2 são independentemente um grupo aromático substituído ou não substituído, por exemplo, tendo até 20 átomos de carbono, Em um outro aspecto da presente invenção.

Em um aspecto diferente, X^1 e X^2 são ambos átomos de cloro. X^1 e X^2 podem ser independentemente selecionados de fenil, naftil, tolil, benzil, dimetilfenil, trimetilfenil, feniletil, fenilpropil, fenilbutil, propil-2-feniletil, ciclopentil, ciclopentenil, ciclohexil, ciclohexenil ou ciclohexilfenil em outros aspectos desta invenção. Ainda em um outro aspecto, X^1 e X^2 são independentemente metil, fenil, benzil ou um haleto. Além disso, X^1 e X^2 podem ser independentemente metil, fenil, benzil ou um átomo de cloro em um outro aspecto da presente invenção.

Na fórmula (I), X^3 é um grupo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil substituído ou não substituído. Em um aspecto da presente invenção, X^3 é um grupo ciclopentadienil substituído ou não substituído. Em um outro aspecto, X^3 é um grupo Indenil substituído ou não substituído.

X³ pode ser um grupo ciclopentadienil, Indenil ou fluorenil não substituído. Alternativamente, X³ pode ter um ou mais substituintes. Quaisquer substituintes em X³ sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo

5 alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos. O hidrogênio está incluído, portanto a noção de um indenil substituído e fluorenil substituído inclui indenis e fluorenis parcialmente saturados incluindo, sem limitação,

10 tetrahydroindenis, tetrahydrofluorenis e octahydrofluorenis. Exemplos de alifáticos que podem ser empregados na presente invenção incluem alquis e alquenis, cujos exemplos incluem, sem limitação, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, etenil,

15 propenil, butenil, pentenil, hexenil, heptenil, octenil, nonenil ou decenil e semelhantes. Grupos aromáticos ilustrativos e combinações com grupos alifáticos, como discutido acima, podem incluir fenil, tolil, benzil e semelhantes. Substituintes cíclicos também são aqui

20 contemplados e exemplos sem limitação também foram apresentados acima, incluindo metades como ciclopentil e ciclohexil.

Em um aspecto desta invenção, cada substituinte em X³ é independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo

25 metil, etil, propil, n-butil, t-butil ou hexil. Em um outro aspecto, os substituintes em X³ são selecionados independentemente de um átomo de hidrogênio, etenil, propenil, butenil, pentenil, hexenil, heptenil, octenil, nonenil ou decenil.

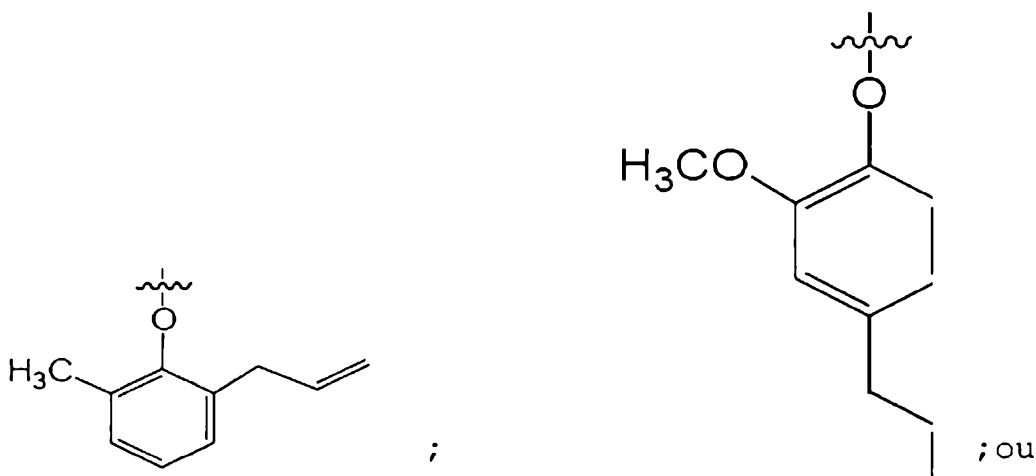
30 X⁴ na fórmula (I) é -O-R^A, -NH-R^A, -PH-R^A, -S-R^A ou -

$CR^B=NR^C$. Nas metades $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$ e $-S-R^A$, R^A é um grupo aril substituído com um substituinte alquênico. Exemplos de substituintes do grupo alquênico adequados incluem, sem limitação, etenil, propenil, butenil, pentenil, hexenil, heptenil, octenil, nonenil, decenil e semelhantes. De acordo com um aspecto da presente invenção, o substituinte alquênico em R^A é um etenil, propenil ou butenil.

Em alguns aspectos desta invenção, R^A não contém mais substituições. Em outros aspectos, R^A pode também ser substituído por um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila, alquênico ou alcoxi substituído ou não substituído. Por exemplo, alquila adequados que possam ser substituintes em R^A incluem metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil ou decil e semelhantes. Além dos substituintes alquênico, R^A pode ter substituintes de alquênico adicionais selecionados de, por exemplo, um grupo etenil, um grupo propenil, um grupo butenil, um grupo pentenil, um grupo hexenil, um grupo heptenil, um grupo octenil, um grupo nonenil e um grupo decenil e semelhantes. Os substituintes alcoxi geralmente têm entre 1 e 20 átomos de carbono e incluem, sem limitação, metoxi, etoxi, propoxi ou butoxi e semelhantes. Em um aspecto da presente invenção, cada substituinte em R^A exceto o substituinte alquênico é independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo n-butil, um grupo t-butil, um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo propoxi ou um grupo butoxi.

Na fórmula (I), X^4 pode ser $-O-R^A$. Exemplos não limitantes de X^4 neste aspecto da invenção incluem as

seguintes metades:



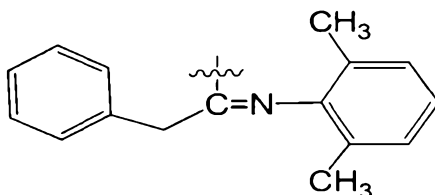
; e semelhantes.

X^4 na fórmula (I) pode ser $-CR^B=NR^C$, onde R^B e R^C sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos. Exemplos de alifáticos que podem ser empregados como R^B e/ou R^C incluem as seleções alquil e alquenil discutidas acima. Estes incluem, sem limitação, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, etenil, propenil, butenil, pentenil, hexenil, heptenil, octenil, nonenil ou decenil e semelhantes. Os grupos aromáticos ilustrados e as combinações com grupos alifáticos, também discutidas acima, incluem fenil, benzil, tolil, xilil e semelhantes. De maneira semelhante, substituintes cíclicos também podem ser empregados e, como discutido acima, exemplos não limitantes incluem ciclopentil, ciclohexil e semelhantes.

Em um aspecto desta invenção, R^B e R^C na metade $-CR^B=NR^C$ são independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo n-butyl, um grupo t-butyl, um grupo fenil, um grupo benzil,

um grupo tolil ou um grupo xilil. Na fórmula (I), X^4 pode ser $-CR^B=NR^C$. Um exemplo não limitante de X^4 neste aspecto da invenção é a seguinte metade:

5



Na fórmula (I), grupos alifáticos, aromáticos ou cíclicos substituídos e combinações dos mesmos, são revelados, bem como grupos alquil, alquenil ou alcoxi substituídos. Estes grupos aqui descritos pretendem incluir análogos substituídos com substituições em quaisquer posições destes grupos que estejam de acordo com as regras normais de valência química. Portanto, grupos substituídos por um ou mais que um substituinte são contemplados.

Estes substituintes, quando presentes, são independentemente selecionados de um grupo de oxigênio, um grupo de enxofre, um grupo de nitrogênio, um grupo de fósforo, um grupo de arsênico, um grupo de carbono, um grupo de silício, um grupo de germânio, um grupo de estanho, um grupo de chumbo, um grupo de boro, um grupo de alumínio, um grupo inorgânico, um grupo organometálico ou um derivado substituído dos mesmos, qualquer deles tendo de 1 a 20 átomos de carbono; um haleto; ou hidrogênio; contanto que estes grupos não encerrem a atividade da composição catalisadora. Exemplos de cada um destes grupos substituintes incluem, sem limitação, os seguintes grupos.

Exemplos de substituintes de haleto, em cada ocorrência, incluem fluoreto, cloreto, brometo e iodeto.

Em cada ocorrência, os grupos de oxigênio são grupos

contendo oxigênio, cujos exemplos incluem, sem limitação, grupos alcoxi ou ariloxi ($-\text{OR}^x$), $-\text{OSiR}_3^x$, $-\text{OPR}_2^x$, $-\text{OAlR}_2^x$ e semelhantes, incluindo seus derivados substituídos, onde R^x em cada ocorrência pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de grupos alcoxi ou ariloxi ($-\text{OR}^x$) incluem, sem limitação, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, fenoxi, fenoxi substituído e semelhantes.

10 Em cada ocorrência, os grupos de enxofre são grupos contendo enxofre, cujos exemplos incluem, sem limitação, $-\text{SR}^x$ e semelhantes, incluindo seus derivados substituídos, onde R^x em cada ocorrência pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Em cada ocorrência, os grupos de nitrogênio são grupos contendo nitrogênio, que incluem, sem limitação, $-\text{NR}_2^x$ e semelhantes, incluindo seus derivados substituídos, onde R^x em cada ocorrência pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Em cada ocorrência, os grupos de fósforo são grupos contendo fósforo, que incluem, sem limitação, $-\text{PR}_2^x$, $-\text{P}(\text{OR}^x)_2$ e semelhantes, incluindo seus derivados substituídos, onde R^x em cada ocorrência pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Em cada ocorrência, os grupos de arsênico são grupos contendo arsênico, que incluem, sem limitação, $-\text{AsR}_2^x$, -

As $(OR^X)_2$ e semelhantes, incluindo seus derivados substituídos, onde R^X em cada ocorrência pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído tendo de 1 a 20 átomos
5 de carbono.

Em cada ocorrência, os grupos de carbono são grupos contendo carbono, que incluem, sem limitação, grupos de haleto de alquil que compreendem grupos de alquil substituídos por haleto com 1 a 20 átomos de carbono,
10 grupos aralquil com 1 a 20 átomos de carbono, $-C(NR^X)H$, $-C(NR^X)R^X$, $-C(NR^X)OR^X$ e semelhantes, incluindo seus derivados substituídos, onde R^X em cada ocorrência pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído tendo de 1 a 20 átomos
15 de carbono.

Em cada ocorrência, os grupos de silício são grupos contendo silício, que incluem, sem limitação, grupos de silil tais como grupos alquisilil, grupos arilsilil, grupos arilalquisilil, grupos siloxi e semelhantes, que em cada
20 ocorrência têm de 1 a 20 átomos de carbono. Por exemplo, os substituintes do grupo de silício incluem grupos trimetilsilil e feniloctilsilil.

Em cada ocorrência, os grupos de germânio são grupos contendo germânio que incluem, sem limitação, grupos germil
25 tais como grupos alquilgermil, grupos arilgermil, grupos arilalquilgermil, grupos germiloxi e semelhantes, que em cada ocorrência têm de 1 a 20 átomos de carbono.

Em cada ocorrência, os grupos de estanho são grupos contendo estanho, que incluem, sem limitação, grupos
30 estanil tais como grupos alquiestanil, grupos arilestail,

grupos arilalquiestail, grupos estanoxi (ou "estaniloxi") e semelhantes, que em cada ocorrência têm de 1 a 20 átomos de carbono. Portanto, os grupos de estanho incluem, sem limitação, grupos estanoxi.

5 Em cada ocorrência, os grupos de chumbo são grupos contendo chumbo, que incluem, sem limitação, grupos alquil-chumbo, grupos aril-chumbo, grupos arilalquil-chumbo e semelhantes, que em cada ocorrência, têm de 1 a 20 átomos de carbono.

10 Em cada ocorrência, os grupos de boro são grupos contendo boro, que incluem, sem limitação, $-BR^X_2$, $-BX_2$, $-BR^X X$ e semelhantes, onde X é um grupo monoaniônico tal como hidreto, alcóxido, alquil tiolato e semelhantes e onde R^X em cada ocorrência pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Em cada ocorrência, os grupos de alumínio são grupos contendo alumínio, que incluem, sem limitação, $-AlR^X$, $-AlX_2$, $-AlR^X X$, onde X é um grupo monoaniônico como hidreto, 20 alcóxido, alquil tiolato e semelhantes e onde R^X em cada ocorrência pode ser alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Exemplos de grupos inorgânicos que podem ser usados 25 como substituintes, Em cada ocorrência incluem, sem limitação, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-AsX_2$, $-PX_2$ e semelhantes, onde X é um grupo monoaniônico como hidreto, amido, alcóxido, alquil tiolato e semelhantes e onde qualquer grupo alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil 30 substituído, aril substituído ou aralquil substituído ou

substituente destes ligantes têm de 1 a 20 átomos de carbono.

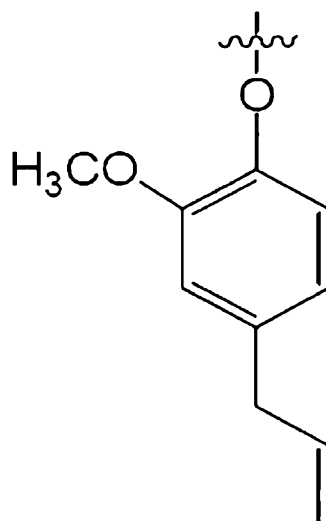
Exemplos de grupos organometálicos que podem ser usados como substituintes, em cada ocorrência, incluem, sem
 5 limitação grupos de organoboro, grupos de organoalumínio, grupos de organogálio, grupos de organosilício, grupos de organogermânio, grupos de organoestanho, grupos de organochumbo, grupos de organo metal de transição e semelhantes, tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

10 De acordo com um aspecto da presente invenção, M é Zr ou Ti na fórmula (I) e tanto X^1 quanto X^2 são grupos metil, grupos fenil ou grupos benzil. Neste aspecto, X^3 é um grupo ciclopentadienil ou Indenil não substituído e X^4 é $-O-R^A$. Nestes e em outros aspectos, R^A é um grupo aril substituído
 15 por um substituinte alquenil, tal como propenil ou butenil. Além disso, R^A pode ser adicionalmente substituído, por exemplo, por um grupo metil ou metoxi.

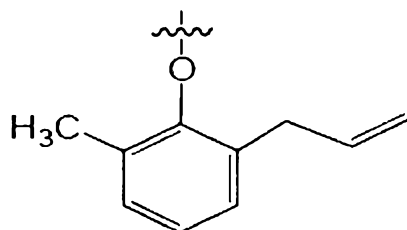
De acordo com outro aspecto da presente invenção, M é Zr ou Ti na fórmula (I) e tanto X^1 quanto X^2 são grupos
 20 metil, grupos fenil ou grupos benzil. Neste aspecto, X^3 é um grupo ciclopentadienil ou Indenil não substituído e X^4 é $-CR^B=NR^C$. Nestes e em outros aspectos, R^B e R^C são independentemente um grupo fenil, um grupo benzil, um grupo tolil ou um grupo xilil.

25 Exemplos ilustrativos e não limitantes de compostos de metalloceno híbrido da presente invenção incluem $(Ind)(X^4)Zr(CH_2Ph)_2$, onde Ind é uma abreviatura Indenil, Ph é uma abreviatura para fenil e X^4 é uma das seguintes metades:

5



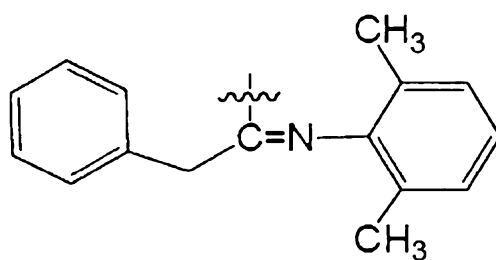
10



;

; ou

15

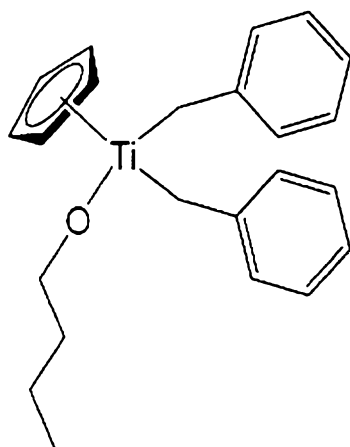


; e semelhantes.

20

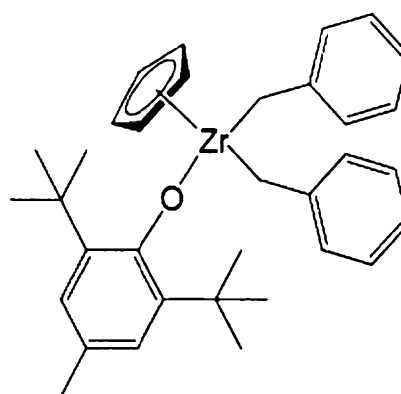
Outros compostos de metalloceno híbridos são contemplados como adequados para uso na presente invenção, mas que não se encaixam no escopo da fórmula (I). Eles incluem, sem limitação, os seguintes compostos:

25



;

ou



30

e semelhantes. Compostos de metalloceno híbrido

adicionais podem ser usados de acordo com a presente invenção. Portanto, o escopo da presente invenção não é limitado às espécies de metalloceno híbrido apresentadas acima.

5 Métodos de produzir os compostos de metalloceno híbridos da presente invenção também são apresentados. Um de tais métodos para sintetizar um composto de metalloceno híbrido da presente invenção envolve primeiramente a síntese de, por exemplo, compostos de meio metalloceno
 10 $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ ou $\text{IndZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$. Estes compostos de meio metalloceno podem ser sintetizados de acordo com os procedimentos descritos em Scholz et al., "Benzil compounds of electron-deficient transition metals. The molecular structure of $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ e $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$," como revelado no
 15 *Journal of Organometallic Chemistry* (1993), 443(1), 93-9. Este procedimento emprega materiais reagentes iniciais que estão comercialmente disponíveis, por exemplo, cloreto de benzilmagnésio (PhCH_2MgCl), tricloreto de tricloreto de ciclopentadienilzircônio (CpZrCl_3) e tricloreto de
 20 Indenilzircônio (IndZrCl_3).

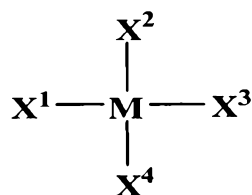
A síntese de um composto de metalloceno híbrido da presente invenção de $\text{CpZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ ou $\text{IndZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ pode ser realizada utilizando-se um procedimento representativo descrito em Torn et al., "Synthesis, structure e molecular
 25 dynamics of $\square^2$ -iminoacil compounds [$\text{Cp}(\text{ArO})\text{Zr}(\square^2\text{-Bu}^t\text{NCCH}_2\text{Ph})(\text{CH}_2\text{Ph})$] e [$\text{Cp}(\text{ArO})\text{Zr}(\square^2\text{-ButNCCH}_2\text{Ph})_2$]," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2002), 17, 3398-3405.

COMPOSIÇÕES CATALISADORAS

30 A presente invenção está relacionada também a

composições catalisadoras empregando estes compostos de meio metalloceno tendo um ligante contendo heteroátomo. De acordo com um aspecto da presente invenção, é apresentada uma composição catalisadora que compreende um produto de
 5 contato de um composto de metalloceno híbrido e um ativador. Esta composição catalisadora pode também compreender um composto de organoalumínio. O ativador pode ser um suporte de ativador, um composto de aluminoxano, um composto de organoboro ou organoborato, um composto iônico ionizante, ou
 10 uma combinação dos mesmos.

Estas composições catalisadoras podem ser usadas para produzir poliolefinas, tanto homopolímeros quanto copolímeros, para diversas aplicações de uso final. O composto metalloceno híbrido nestas composições
 15 catalisadoras tem a fórmula:



20 (I);

onde:

M é Zr, Hf ou Ti;

X¹ e X² são independentemente a haleta ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não
 25 substituído, ou uma combinação dos mesmos;

X³ é um grupo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil substituído ou não substituído, quaisquer substituintes em X³ sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não
 30 substituído, ou uma combinação dos mesmos;

X^4 é $-O-R^A$, $-NH-R^A$, $-PH-R^A$, $-S-R^A$ ou $-CR^B=NR^C$,

onde:

R^A é um grupo aril substituído com um substituinte alquenil, quaisquer substituintes em R^A exceto o
5 substituinte alquenil sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alquil, alquenil ou alcoxi substituído ou não substituído; e

R^B e R^C sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou
10 não substituído, ou uma combinação dos mesmos.

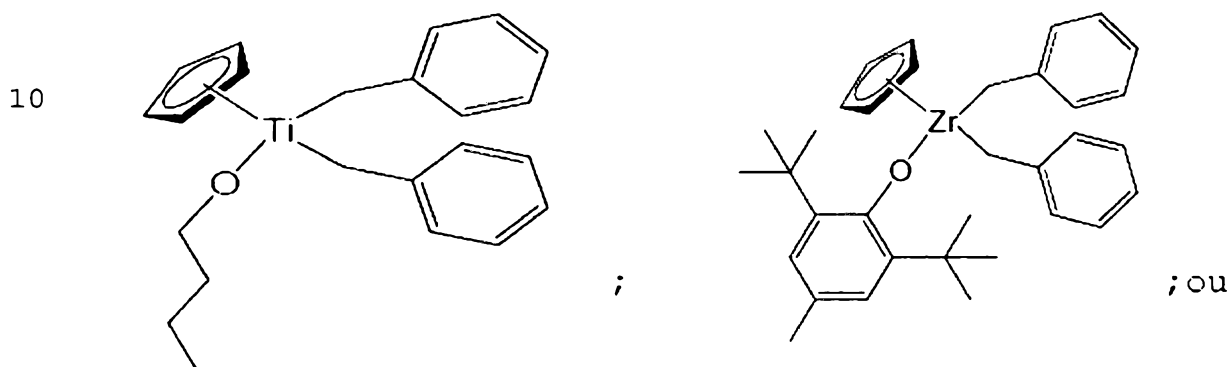
De acordo com este e outros aspectos da presente invenção, é contemplado que as composições catalisadoras aqui reveladas podem conter compostos de metalloceno com ligação em ponte ou sem ligação em ponte adicionais, bem
15 como mais que um ativador. Adicionalmente, mais que um composto organoalumínio também é contemplado.

Em um outro aspecto da presente invenção, é apresentada uma composição catalisadora que compreende um produto de contato de um composto metalloceno híbrido, um
20 suporte de ativador e um composto de organoalumínio, onde estas composição catalisadora é substancialmente isenta de aluminóxanos, compostos de organoboro ou organoborato e compostos iônicos ionizantes. Neste aspecto, a composição catalisadora tem atividade catalisadora, a ser discutida
25 abaixo, na ausência destes materiais adicionais.

Entretanto, em outros aspectos desta invenção, estes compostos podem ser empregados como ativadores. Por exemplo, uma composição catalisadora compreendendo um composto de metalloceno híbrido e um ativador é contemplada
30 e neste aspecto, o ativador é um composto de aluminóxano,

um composto de organoboro ou organoborato, um composto iônico ionizante ou qualquer combinação dos mesmos. Mais que um ativador ou co-catalisador podem estar presentes na composição catalisadora.

Em um aspecto diferente, é apresentada uma composição catalisadora que compreende um produto de contato de um composto metalloceno híbrido e um ativador, onde o composto metalloceno híbrido é:



e semelhantes, ou uma combinação das mesmas. Opcionalmente, esta composição catalisadora pode compreender também um composto de organoalumínio.

SUPORTE DE ATIVADOR

A presente invenção engloba diversas composições catalisadoras contendo um ativador, que pode ser um suporte de ativador. Em um aspecto, o suporte de ativador compreende um óxido sólido quimicamente tratado. Alternativamente, o suporte de ativador pode compreender um mineral argiloso, uma argila pilarizada, uma argila esfoliada, uma argila esfoliada gelificada em outra matriz de óxido, um mineral silicato em camadas, um mineral silicato não em camadas, um mineral aluminosilicato em camadas, um mineral não aluminosilicato em camadas ou qualquer combinação dos mesmos. De maneira geral, o suporte

de ativador contém grupos ácidos de Brønsted.

O óxido sólido quimicamente tratado apresenta uma melhor acidez em comparação com o correspondente composto óxido sólido não tratado. O óxido sólido quimicamente tratado também funciona como um ativador de catalisador em 5 comparação com o óxido sólido não tratado correspondente. Enquanto o óxido sólido quimicamente tratado ativa o metaloceno na ausência de co-catalisadores, não é necessário eliminar os co-catalisadores da composição catalisadora. A função de ativação do suporte de ativador é 10 evidente na melhor atividade da composição catalisadora como um todo, em comparação com uma composição catalisadora contendo o óxido sólido não tratado correspondente. Entretanto, acredita-se que o óxido sólido quimicamente tratado pode funcionar como ativador, mesmo na ausência de 15 um composto de organoalumínio, aluminóxanos, compostos de organoboro, compostos iônicos ionizantes e semelhantes.

O óxido sólido quimicamente tratado pode compreender óxido sólido tratado com ânion de retirada de elétrons. 20 Apesar de não pretender ser vinculado à declaração abaixo, acredita-se que o tratamento do óxido sólido com um composto de retirada de elétrons aumenta ou melhora a acidez do óxido. Portanto, o suporte de ativador apresenta acidez de Lewis ou Brønsted que é normalmente maior do que 25 a força ácida de Lewis ou Brønsted do óxido sólido não tratado ou o suporte de ativador tem um maior número de locais ácidos do que um óxido sólido não tratado ou ambos. Um método para quantificar a acidez dos materiais óxidos sólidos quimicamente tratados e não tratados é pela 30 comparação das atividades de polimerização dos óxidos

tratados e não tratados sob reações catalisadas por ácido.

Os óxidos sólidos quimicamente tratados desta invenção são geralmente formados a partir de um óxido sólido inorgânico que apresenta comportamento de acidez de Lewis ou acidez de Brønsted e tem uma porosidade relativamente alta. O óxido sólido é quimicamente tratado com um composto de retirada de elétrons, normalmente um ânion de retirada de elétrons, para formar um suporte de ativador.

De acordo com um aspecto da presente invenção, o óxido sólido usado para preparar o óxido sólido quimicamente tratado tem um volume de poro maior que 0,1 cc/g. De acordo com um outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido tem um volume de poro maior que 0,5 cc/g. De acordo com um outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido tem um volume de poro maior que 1,0 cc/g.

Em um outro aspecto, o óxido sólido tem uma área de superfície de 100 a 1000 m²/g. Ainda em outro aspecto, o óxido sólido tem uma área de superfície de 200 a 800 m²/g. Ainda em outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido tem uma área de superfície de 250 a 600 m²/g.

O óxido sólido quimicamente tratado pode compreender um óxido inorgânico sólido compreendendo oxigênio e um elemento selecionado do Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15 da tabela periódica ou compreendendo oxigênio e um elemento selecionado dos elementos lantanídeo ou actinídeo (consulte: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo; C. A.; e Bochmann; M. Advanced Inorganic Chemistry, 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999.) Por exemplo, o óxido inorgânico pode compreender

oxigênio e um elemento selecionado dentre Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn ou Zr.

Exemplos adequados de materiais ou compostos de óxido sólido que podem ser usados para formar o óxido sólido quimicamente tratado incluem, sem limitação, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , To_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 e semelhantes, incluindo óxidos mistos dos memsos e combinações dos mesmos. Por exemplo, o óxido sólido pode ser sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstatos, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos mistos destes ou qualquer combinação dos mesmos.

O óxido sólido desta invenção engloba materiais óxidos tais como alumina, compostos de "óxido misto" destes tais como sílica-alumina e combinações e misturas destes. Os compostos de óxido misto tais como sílica-alumina podem ser fases químicas únicas ou múltiplas com mais que um metal combinado com oxigênio para formar um composto de óxido sólido. Exemplos de óxidos mistos que podem ser usados no suporte de ativador da presente invenção incluem, sem limitação, sílica-alumina, sílica-titânia, sílica-zircônia, zeolitos, diversos minerais argilosos, alumina-titânia, alumina-zircônia, aluminato de zinco e semelhantes.

O composto de retirada de elétrons usado para tratar o óxido sólido pode ser qualquer componente que aumente a acidez de Lewis ou Brønsted do óxido sólido após o tratamento (em comparação com o óxido sólido que não é tratado com um ânion de retirada de elétrons). De acordo

com um aspecto da presente invenção, o composto de retirada de elétrons é um ânion de retirada de elétrons derivado de um sal, um ácido ou outro composto, tal como um composto orgânico volátil, que serve como uma fonte ou precursor para este ânion. Exemplos de ânion de retirada de elétrons incluem, sem limitação, sulfato, bisulfato, fluoreto, cloride, brometo, iodeto, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluoro-zirconato, fluorotitanato, trifluoroacetato, triflato e semelhantes, incluindo misturas e combinações dos mesmos. Além disso, outros compostos iônicos ou não iônicos que servem como fontes para estes ânions de retirada de elétrons também podem ser empregados na presente invenção.

Portanto, por exemplo, o óxido sólido quimicamente tratado usado nas composições catalisadoras da presente invenção podem ser alumina fluoretada, alumina clorada, alumina bromatada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina bromatada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia fluorada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada e semelhantes ou combinações dos mesmos.

Quando o composto de retirada de elétrons compreender um sal de um ânion de retirada de elétrons, o contra-íon ou cátion do sal pode ser selecionado de qualquer cátion que permita que o sal se reverta ou se decomponha de volta ao ácido durante a calcinação. Fatores que determinam a adequação do sal em particular para servir como fonte para o ânion de retirada de elétrons incluem, sem limitação, a solubilidade do sal no solvente desejado, a falta de

reatividade adversa do cátion, efeitos de pareamento de íons entre o cátion e o ânion, as propriedades higroscópicas conferidas ao sal pelo cátion e semelhantes e estabilidade térmica do ânion. Exemplos de cátions adequados no sal do ânion de retirada de elétrons incluem, sem limitação, amônio, triálquil amônio, tetraálquil amônio, tetraálquil fosfônio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$ e semelhantes.

Além disso, combinações de um ou mais ânions de retirada de elétrons diferentes em proporções variadas podem ser usadas para ajustar a acidez específica do suporte de ativador ao nível desejado. Combinações de componentes de retirada de elétrons podem entrar em contato com o material óxido simultaneamente ou individualmente e em qualquer ordem que proporcione a acidez de óxido sólido quimicamente tratada desejada. Por exemplo, um aspecto desta invenção está empregando dois ou mais compostos de fonte de ânion de retirada de elétrons em duas ou mais etapas de contato separadas.

Portanto, um exemplo deste processo pelo qual um óxido sólido quimicamente tratado é preparado encontra-se a seguir: um composto óxido sólido selecionado ou combinação de compostos óxidos é colocado em contato com um primeiro composto de fonte de ânion de retirada de elétrons para formar uma primeira mistura; esta primeira mistura é calcinada e então colocada em contato com um segundo composto de fonte de ânion de retirada de elétrons para formar uma segunda mistura; a segunda mistura é então calcinada para formar um composto óxido sólido tratado. Neste processo, o primeiro e segundo compostos de fontes de ânion de retirada de elétrons podem ser os mesmos compostos

ou compostos diferentes.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido quimicamente tratado compreende um material óxido inorgânico sólido, um material óxido misto ou uma
5 combinação de materiais óxidos inorgânicos, que é quimicamente tratada com um composto de retirada de elétrons e opcionalmente tratada com uma fonte de metal, incluindo sais metálicos, íons metálicos ou outros compostos contendo metal. Exemplos não limitantes do metal
10 ou íon metálico incluem zinco, níquel, vanádio, titânio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio e semelhantes, ou combinações dos mesmos. Exemplos de óxidos sólidos quimicamente tratados que contenham um metal ou íon metálico incluem, sem limitação, alumina clorada impregnada
15 de zinco, alumina fluoretada impregnada de titânio, alumina fluoretada impregnada de zinco, sílica-alumina clorada impregnada de zinco, sílica-alumina fluoretada impregnada de zinco, alumina sulfatada impregnada de zinco, aluminato de zinco clorado, aluminato de zinco fluoretado, aluminato
20 de zinco sulfatado e semelhantes ou qualquer combinação dos mesmos.

Qualquer método capaz de impregnar o material óxido sólido com um metal pode ser usado. O método pelo qual o óxido é colocado em contato com uma fonte metálica,
25 normalmente um sal ou composto contendo metal, pode incluir, sem limitação, gelificação, co-gelificação, impregnação de um composto em outro e semelhantes. Se desejado, o composto contendo metal é adicionado ao impregnado ao óxido sólido em forma de solução e
30 posteriormente convertido no metal suportado após a

calцинаção. Consequentemente, o óxido inorgânico sólido pode compreender também um metal selecionado dentre zinco, titânio, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio e semelhantes ou ou combinações destes metais. Por exemplo, o zinco é frequentemente usado para impregnar o óxido sólido porque pode proporcionar uma melhor atividade catalisadora a um baixo custo.

O óxido sólido pode ser tratado com sais de metal ou compostos contendo metal antes, após ou ao mesmo tempo em que o óxido sólido é tratado com o ânion de retirada de elétrons. Após qualquer método de colocação em contato, a mistura contatada do composto óxido, ânion de retirada de elétrons e íon metálico é tipicamente calcinada. Alternativamente, um material de óxido sólido, uma fonte de ânion de retirada de elétrons e o sal metálico ou composto contendo metal são colocados em contato e calcinados simultaneamente.

Diversos processos são usados para formar o óxido sólido quimicamente tratado útil na presente invenção. O óxido sólido quimicamente tratado pode compreender o produto de contato de um composto de óxido sólido e uma fonte de ânion de retirada de elétrons. Não é necessário que o composto óxido sólido seja calcinado antes da colocação em contato com a fonte de ânion de retirada de elétrons. O produto de contato é tipicamente calcinado durante ou após o composto óxido sólido ser colocado em contato com a fonte de ânion de retirada de elétrons. O composto de óxido sólido pode ser calcinado ou não calcinado. Foram relatados diversos processos para preparar suportes de ativador de óxido sólido que podem ser

empregados nesta invenção. Por exemplo, estes métodos são descritos nas Patentes dos Estados Unidos n^{os} 6.107.230. 6.165.929. 6.294.494. 6.300.271. 6.316.553. 6.355.594. 6.376.415. 6.388.017. 6.391.816. 6.395.666. 6.524.987. 5 6.548.441. 6.548.442. 6.576.583. 6.613.712. 6.632.894. 6.667.274 e 6.750.302.

De acordo com um aspecto da presente invenção, o material óxido sólido é quimicamente tratado pela sua colocação em contato com o composto de retirada de 10 elétrons, normalmente uma fonte de ânion de retirada de elétrons. Além disso, o material óxido sólido é opcionalmente tratado quimicamente com um íon metálico e então calcinado para formar um óxido sólido contendo metal ou óxido sólido quimicamente tratado impregnado de metal. 15 De acordo com um outro aspecto da presente invenção, o material de óxido sólido e a fonte de ânion de retirada de elétrons são colocados em contato e calcinados simultaneamente.

O método pelo qual o óxido é colocado em contato com o 20 composto de retirada de elétrons, normalmente um sal ou um ácido de ânion de retirada de elétrons pode incluir, sem limitação, gelificação, co-gelificação, impregnação de um composto em outro semelhantes. Portanto, após qualquer método de colocação em contato, a mistura contatada do 25 óxido sólido, ânion de retirada de elétrons e íon metálico opcional é calcinada.

O suporte de ativador do óxido sólido (isto é, óxido sólido quimicamente tratado) pode portanto ser produzido por um processo compreendendo:

30 1) a colocação em contato de um composto de óxido

sólido com um composto de fonte de ânion de retirada de elétrons para formar uma primeira mistura;

2) a calcinação da primeira mistura para formar o suporte de ativador do óxido sólido.

5 De acordo com um outro aspecto da presente invenção, o suporte de ativador do óxido sólido (óxido sólido quimicamente tratado) é produzido por um processo compreendendo:

1) a colocação em contato de um composto de óxido sólido com um composto de fonte de ânion de retirada de elétrons para formar uma primeira mistura;

2) a calcinação da primeira mistura para produzir uma primeira mistura calcinada;

3) a colocação em contato da primeira mistura calcinada com um segundo composto de fonte e ânion de retirada de elétrons para formar uma segunda mistura; e

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

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, o
20 óxido sólido quimicamente tratado é produzido ou formado pela colocação em contato do óxido sólido com o composto de fonte de ânion de retirada de elétrons, onde o composto de óxido sólido é calcinado antes, durante ou após a colocação em contato da fonte de ânion de retirada de elétrons e onde
25 haja uma ausência substancial de aluminóxanos, compostos de organoboro ou organoborato e compostos iônicos ionizantes.

A calcinação do óxido sólido tratado geralmente é conduzida em uma atmosfera ambiente, normalmente em uma atmosfera de ambiente seco, a uma temperatura de 200°C a
30 900°C e por um tempo de 1 minuto a 100 horas. A calcinação

pode ser produzida a uma temperatura de 300°C a 800°C ou, alternativamente, a uma temperatura de 400°C a 700°C. A calcinação pode ser produzida por 1 hora a 3 horas ou por 3 horas a 20 horas. Portanto, por exemplo, a calcinação pode ser realizada por 1 a 10 horas a uma temperatura de 350°C a 550°C. Qualquer atmosfera ambiente adequada pode ser empregada durante a calcinação. De maneira geral, a calcinação é realizada em uma atmosfera oxidante, tal como ar. Alternativamente, uma atmosfera inerte, tal como nitrogênio ou argônio, ou uma atmosfera redutora, tal como hidrogênio ou monóxido de carbono, pode ser usada.

De acordo com um aspecto da presente invenção, o material óxido sólido é tratado com uma fonte de íon de haleto, íon de sulfato ou uma combinação de ânions, opcionalmente tratados com um íon metálico e então calcinado para fornecer o óxido sólido quimicamente tratado na forma de um sólido particulado. Por exemplo, o material óxido sólido é tratado com uma fonte de sulfato (denominado "agente de sulfatação"), uma fonte de íon de cloreto (denominado "agente de cloração"), uma fonte de íon de flúor (denominado "agente de fluoretação") ou uma combinação destes e calcinado para fornecer o ativador de óxido sólido. Suportes de ativador ácidos úteis incluem, sem limitação, alumina bromada, alumina clorada, alumina fluoretada, alumina sulfatada, sílica-alumina bromada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-alumina zircônia; uma argila pilarizada, tal como uma montmorilonita pilarizada, opcionalmente tratada com flúor,

cloro ou sulfato; alumina fosfatada ou outros aluminofosfatos opcionalmente tratados com sulfato, flúor ou cloro, ou qualquer combinação dos supracitados. Além disso, qualquer destes suporte de ativador pode ser
5 opcionalmente tratado com um íon metálico.

O óxido sólido quimicamente tratado pode compreender um óxido sólido fluoretado na forma de um sólido particulado. O óxido sólido fluoretado pode ser formado pela colocação em contato de um óxido sólido com um agente
10 de fluoretação. O íon de flúor pode ser adicionado ao óxido pela formação de uma pasta do óxido em um solvente adequado tal como álcool ou água incluindo, sem limitação, os 1 a 3 alcoóis de carbono por causa de sua volatilidade e baixa tensão superficial. Exemplos de agentes de fluoretação
15 adequados incluem, sem limitação, ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônio (NH_4F), bifluoreto de amônio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amônio (NH_4BF_4), silicofluoreto de amônio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6), seus análogos e suas combinações. Por
20 exemplo, o bifluoreto de amônio NH_4HF_2 pode ser usado como agente de fluoretação, devido à sua facilidade de uso e disponibilidade.

Se desejado, o óxido sólido é tratado com um agente de fluoretação durante a etapa de calcinação. Qualquer agente
25 de fluoretação capaz de realizar o contato completo do óxido sólido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Por exemplo, além dos agentes de fluoretação descritos anteriormente, podem ser usados agentes de fluoretação orgânicos voláteis. Exemplos de agentes de fluoretação
30 orgânicos voláteis úteis neste aspecto da invenção incluem,

sem limitação, freons, perfluorohexano, perfluorobenzeno, fluorometano, trifluoroetanol e semelhantes e suas combinações. Fluoreto de hidrogênio gasoso ou o próprio flúor também pode ser usado com o óxido sólido se fluoretado durante a calcinação. Um método conveniente de colocar o óxido sólido em contato com o agente de fluoretação é vaporizar um agente de fluoretação em um fluxo de gás usado para fluidificar o óxido sólido durante a calcinação.

De modo similar, em outro aspecto desta invenção, o óxido sólido quimicamente tratado compreende um óxido sólido clorado na forma de um sólido particulado. O óxido sólido clorado é formado pela colocação em contato de um óxido sólido com um agente de cloretação. O íon de cloreto pode ser adicionado ao óxido pela formação de uma pasta do óxido em um solvente adequado. O óxido sólido pode ser tratado com uma gente de cloretação durante a etapa de calcinação. Qualquer agente de cloretação que possa servir como fonte de cloreto e colocação em contato completo do óxido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Por exemplo, agentes de cloretação orgânicos voláteis podem ser usados. Exemplos de agentes de cloretação orgânicos voláteis adequados incluem, sem limitação, determinados freons, perclorobenzeno, clorometano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetanol e semelhantes ou qualquer combinação dos mesmos. Cloreto de hidrogênio gasoso ou o próprio cloro pode também ser usado com o óxido sólido durante a calcinação. O método conveniente de colocar o óxido em contato com o agente de cloração é vaporizar um agente de cloração em um fluxo de

gás usado para fluidificar o óxido sólido durante a calcinação.

A quantidade de íon de fluoreto ou cloreto presente antes da calcinação do óxido sólido é geralmente de 2 a 50% por peso, onde a porcentagem por peso é baseada no peso do óxido sólido, por exemplo, sílica-alumina, antes da calcinação. De acordo com um outro aspecto desta invenção, a quantidade de íon de fluoreto ou cloreto presente antes da calcinação do óxido sólido é de 3 a 25% por peso e, de acordo com outro aspecto desta invenção, de 4 a 20% por peso. Uma vez impregnado com haleto, o óxido haletado pode ser secado por qualquer método adequado incluindo, sem limitação, filtração por sucção seguida de evaporação, secagem sob vácuo, secagem por spray e semelhantes, apesar de ser também possível iniciar a etapa de calcinação imediatamente sem secar o óxido sólido impregnado.

A sílica-alumina usada para preparar a sílica-alumina tratada normalmente tem um volume de poro maior que 0,5 cc/g. De acordo com um aspecto da presente invenção, o volume de poro é maior que 0,8 cc/g e de acordo com um outro aspecto da presente invenção, maior que 1,0 cc/g. Além disso, a sílica-alumina tem geralmente uma área de superfície maior que 100 m²/g. De acordo com um outro aspecto desta invenção, a área de superfície é maior que 250 m²/g. Ainda em um outro aspecto, a área de superfície é maior que 350 m²/g.

A sílica-alumina usada na presente invenção tipicamente tem um conteúdo de alumina de 5 a 95% por peso. De acordo com um aspecto desta invenção, o conteúdo de alumina da sílica-alumina é de 5 a 50% ou de 8% a 30% de

alumina por peso. Em um outro aspecto, os compostos de sílica-alumina com alto teor de alumina podem ser empregados, nos quais o teor de alumina destes compostos de sílica-alumina normalmente varia de 60% a 90% ou de 65% a 90% de alumina por peso. Ainda de acordo com um outro aspecto desta invenção, o composto de óxido sólido compreende alumina sem sílica e, de acordo com um outro aspecto desta invenção, o componente de óxido sólido compreende sílica sem alumina.

O óxido sólido sulfatado compreende sulfato e um componente de óxido sólido, tal como alumina ou sílica-alumina, na forma de um sólido particulado. Opcionalmente, o óxido sulfatado é tratado também com um íon metálico de modo que o óxido sulfatado calcinado compreenda um metal.

De acordo com um aspecto da presente invenção, o óxido sólido sulfatado compreende sulfato e alumina. Em alguns casos, alumina sulfatada é formada por um processo no qual a alumina é tratada com uma fonte de sulfato, por exemplo, ácido sulfúrico ou um sal de sulfato, tal como sulfato de amônio. Este processo é geralmente realizado pela formação de uma pasta de alumina em um solvente adequado, tal como álcool ou água, na qual a concentração desejada do agente de sulfatação tenha sido adicionada. Solventes orgânicos adequados incluem, sem limitação, 1 a 3 alcoóis de carbono por causa de sua volatilidade e baixa tensão superficial.

De acordo com um aspecto desta invenção, a quantidade de íon de sulfato presente antes da calcinação é de 0,5 parte por peso a 100 partes por peso de íon de sulfato a 100 partes por peso de óxido sólido. De acordo com outro aspecto desta invenção, a quantidade de íon de sulfato

presente antes da calcinação é de 1 parte por peso a 50 partes por peso de íon de sulfato a 100 partes por peso de óxido sólido e ainda de acordo com outro aspecto desta invenção, de 5 partes por peso a 30 partes por peso de íon de sulfato a 100 partes por peso de óxido sólido. Estas proporções de peso são baseadas no peso do óxido sólido antes da calcinação. Uma vez impregnado com sulfato, o óxido sulfatado pode ser secado por qualquer método adequado incluindo, sem limitação, filtração por sucção seguida de evaporação, secagem sob vácuo, secagem por spray e semelhantes, apesar de ser também possível iniciar a etapa de calcinação imediatamente.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, o suporte de ativador usado na preparação das composições catalisadoras desta invenção compreende um suporte de ativador intercambiável por íon incluindo, sem limitação, compostos de silicato ou aluminosilicato ou minerais, seja com estruturas em camadas ou não em camadas e combinações destes. Em outro aspecto desta invenção, aluminosilicatos em camadas intercambiáveis por íons, tais como argila pilarizada, são usados como suportes de ativador. Quando o suporte de ativador ácido compreender um suporte de ativador intercambiável por íon, ele pode ser opcionalmente tratado com um ânion de retirada de elétrons tais como os aqui revelados, apesar de tipicamente o suporte de ativador intercambiável por íon não ser tratado com um ânion de retirada de elétrons.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, o suporte de ativador desta invenção compreende minerais argilosos tendo cátions intercambiáveis e camadas capazes

de se expandir. Os suportes de ativador de mineral argiloso típicos incluem, sem limitação, aluminosilicatos em camadas intercambiáveis por íons, tais como argilas pilarizadas. Apesar do termo "suporte" ser utilizado, ele não deve ser interpretado como um componente inerte da composição catalisadora mas deve ser considerado como parte ativa da composição catalisadora, por causa de sua associação íntima com o componente de metaloceno sem ligação em ponte.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, os materiais argilosos desta invenção englobam materiais em seu estado natural ou que tenham sido tratados com diversos íons por umedecimento, troca de íons ou pilarização. Tipicamente, o suporte de ativador de material argiloso desta invenção compreende argilas que tenham sido submetidas a intercâmbio de íons com grandes cátions, incluindo cátions complexos metálicos altamente carregados e polinucleares. Entretanto, os suportes de ativador de material argiloso desta invenção também englobam argilas que tenham sido submetidas a intercâmbio de íons com sais simples incluindo, sem limitação, sais de Al(III) , Fe(II) , Fe(III) e Zn(II) com ligantes como haleto, acetato, sulfato, nitrato ou nitrito.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, o suporte de ativador compreende uma argila pilarizada. O termo "argila pilarizada" é usado para fazer referência a materiais argilosos que tenham sido submetidos a troca iônica com cátions complexos de metal altamente carregados tipicamente polinucleares e grandes. Exemplos destes íons incluem, sem limitação, íons Queeggin que podem ter cargas tais como $7+$, diversos polioxometalatos e outros íons

grandes. Portanto, o termo pilarização refere-se a uma reação de troca simples na qual os cátions intercambiáveis de um material argiloso são substituídos por íons grandes altamente carregados, tais como íons Queeggin. Estes cátions poliméricos são então imobilizados dentro das intercamadas da argila e quando calcinados são convertidos em "pilares" de óxido de metal, efetivamente sustentando as camadas de argila como estruturas semelhantes a coluna. Portanto, uma vez que a argila é secada e calcinada para produzir os pilares de sustentação entre camadas de argila, a estrutura treliçada expandida é mantida e a porosidade é melhorada. Os poros resultantes podem variar em formato e tamanho em função do material de pilarização e do material argiloso matriz utilizado. Exemplos de pilarização e argilas pilarizadas são encontrados em: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Tomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington e A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pág. 55-99. Academic Press. Inc.. (1972); Patente dos Estados Unidos nº 4.452.910; Patente dos Estados Unidos nº 5.376.611; e Patente dos Estados Unidos nº 4.060.480.

O processo de pilarização utiliza minerais argilosos tendo cátions intercambiáveis e camadas capazes de se expandir. Qualquer argila pilarizada que possa melhorar a polimerização de olefinas na composição catalisadora da presente invenção pode ser usada. Portanto, minerais argilosos adequados para pilarização incluem, sem limitação, alofanos; esmectitadas, tanto dioctaédricas (Al) quanto trioctaédricas (Mg) e seus derivados, tais como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas ou laponitas; halositas; vermiculitas; micas; fluoromicas;

cloritos; argilas de camada mista; as argilas fibrosas incluindo, sem limitação, sepiolitas, atapulgitas e paligorsquitas; uma argila serpentina; illita; laponita; saponita; e qualquer combinação destas. Em um aspecto, o
5 suporte de ativador de argila pilarizada compreende bentonita ou montmorilonita. O componente principal da bentonita é a montmorilonita.

A argila pilarizada pode ser pré-tratada se desejado. Por exemplo, uma bentonita pilarizada é pré-tratada por
10 secagem a 300°C sob uma atmosfera inerte, tipicamente nitrogênio seco, por 3 horas, antes de ser adicionada ao reator de polimerização. Apesar de um pré-tratamento exemplar ser aqui descrito, deve-se entender que o pré-aquecimento pode ser realizado em muitas outras
15 temperaturas e tempos, inclusive qualquer combinação de temperatura e etapas de tempo, todas as quais englobadas por esta invenção.

O suporte de ativador usado para preparar as composições catalisadoras da presente invenção pode ser
20 combinado com outros materiais de suporte inorgânico incluindo, sem limitação, zeolitas, óxidos inorgânicos, óxidos inorgânicos fosfatados e semelhantes. Em um aspecto, materiais de suporte típicos que são usados incluem, sem limitação, sílica, sílica-alumina, alumina, titânia,
25 zircônia, magnésia, bória, tória, aluminofosfato, fosfato de alumínio, sílica-titânia, sílica/titânia coprecipitada, suas misturas ou qualquer combinação destes.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, um ou mais dos compostos de metaloceno híbridos podem ser
30 pré-colocados em contato com um monômero de olefina e um

composto de organoalumínio por um primeiro período de tempo antes da colocação em contato desta mistura com o suporte de ativador. Uma vez que a mistura pré-contatada do composto(s) de metalloceno, monômero de olefina e composto de organoalumínio é colocada em contato com o suporte de 5 ativador, a composição compreendendo também o suporte de ativador é denominada mistura "pós-contatada". A mistura pós-contatada pode ser deixada em contato adicional por um segundo período de tempo antes de ser carregada no reator no qual o processo de polimerização será realizado. 10

Ainda de acordo com outro aspecto da presente invenção, um ou mais dos compostos de metalloceno híbrido podem ser pré-contatados com um monômero de olefina e um suporte de ativador por um primeiro período de tempo antes da colocação em contato desta mistura com o composto de 15 organoalumínio. Uma vez que a mistura pré-contatada dos compostos de metalloceno, monômero de olefina e suporte de ativador é colocada em contato com o composto de organoalumínio, a composição compreendendo também o organoalumínio é denominada "pós-contatada". A mistura pós- 20 contatada pode ser deixada em contato adicional por um segundo período de tempo antes de ser introduzida no reator de polimerização. Um exemplo não limitante da pré-colocação em contato de acordo com este aspecto da invenção é 25 ilustrado no Exemplo 6 abaixo.

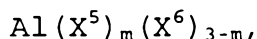
COMPOSTOS DE ORGANOALUMÍNIO

Em um aspecto, os compostos de organoalumínio que podem ser usados com a presente invenção incluem, sem limitação, compostos tendo a fórmula:

30 $(R^2)_3Al;$

onde R^2 é um grupo alifático tendo de 2 a 6 átomos de carbono. Por exemplo, R^2 pode ser etil, propil, butil, hexil ou isobutil.

Outros compostos de organoalumínio que podem ser usados de acordo com a presente invenção incluem, sem limitação, compostos tendo a fórmula:



onde X^5 é um hidrocarbíl; X^6 é um alcóxido ou um arilóxido, um haleto ou um hidreto; e m é de 1 a 3, inclusive.

Em um aspecto, X^5 é um hidrocarbíl tendo de 1 a 20 átomos de carbono. Em um outro aspecto da presente invenção, X^5 é um alquil tendo de 1 a 10 átomos de carbono. Por exemplo, X^5 pode ser etil, propil, n-butil, sec-butil, isobutil ou hexil e semelhantes, ainda em outro aspecto da presente invenção.

De acordo com um aspecto da presente invenção, X^6 é um alcóxido ou um arilóxido, qualquer um deles tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um haleto ou um hidreto. Em um outro aspecto da presente invenção, X^6 é selecionado independentemente de flúor ou cloro. Ainda em um outro aspecto, X^6 é cloro.

Na fórmula, $Al(X^5)_m(X^6)_{3-m}$, m é um número de 1 a 3, inclusive e tipicamente, m é 3. O valor de m não é restrito a um número inteiro; portanto, esta fórmula inclui compostos de sesquihaleto ou outros compostos de agrupamento de organoalumínio.

Exemplos de compostos de organoalumínio adequados para uso de acordo com a presente invenção incluem, sem limitação, compostos de trialquilalumínio, compostos de haleto de dialquilalumínio, compostos de alcóxido de

dialquilalumínio, compostos de hidreto de dialquilalumínio e suas combinações. Exemplos não limitadores específicos de compostos de organoalumínio adequados incluem trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA),
5 tripropilalumínio, dietilalumínio etóxido, tributilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, triisobutilalumínio, cloreto de dietilalumínio e semelhantes ou suas combinações.

A presente invenção contempla um método de pré colocar
10 em contato um composto de metaloceno híbrido sem ligação em ponte com um composto de organoalumínio e um monômero de olefina para formar uma mistura pré-contatada, antes da colocação em contato desta mistura pré-contatada com o suporte de ativador para formar uma composição
15 catalisadora. Quando a composição catalisadora é preparada desta maneira, normalmente, apesar de não necessariamente, uma parte do composto organoalumínio é adicionada à mistura pré-contatada e uma outra parte do composto organoalumínio é adicionada à mistura pós-contatada preparada quando a
20 mistura pré-contatada é colocada em contato com o suporte de ativador de óxido sólido. Entretanto, todo o composto de organoalumínio pode ser usado para preparar a composição catalisadora na etapa de pré-colocação em contato ou pós-colocação em contato. Alternativamente, todos os
25 componentes catalisadores são colocados em contato em uma única etapa.

Além disso, mais que um composto de organoalumínio pode ser usado na etapa de pré-colocação em contato ou pós-colocação em contato. Quando um composto de organoalumínio
30 é adicionado em múltiplas etapas, as quantidades de

organoalumínio aqui reveladas incluem a quantidade total do composto de organoalumínio usados nas misturas tanto pré-contatada quanto pós-contatada, e qualquer composto de organoalumínio adicional adicionado ao reator de polimerização. Portanto, as quantidades totais de compostos de organoalumínio são reveladas independentemente de ser usado um único composto de organoalumínio ou mais que um composto de organoalumínio.

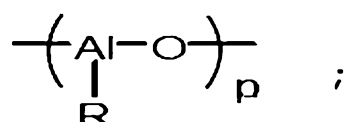
COMPOSTOS DE ALUMINOXANO

A presente invenção apresenta uma composição catalisadora que contém um ativador e, em alguns aspectos da invenção, o ativador compreende um composto de aluminoxano. Conforme aqui utilizado, o termo "aluminoxano" refere-se a compostos de aluminoxano, composições, misturas ou espécies distintas, independentemente de como estes aluminoxanos são preparados, formados ou de outra forma fornecidos. Por exemplo, uma composição catalisadora compreendendo um composto de aluminoxano pode ser preparada na qual o aluminoxano é fornecido como poli(óxido de alumínio hidrocarbíl) ou na qual o aluminoxano é apresentado como a combinação de um composto de alquilalumínio e uma fonte de prótons ativos, tal como a água. Os aluminoxanos são também denominados poli(óxido de alumínio hidrocarbíl) ou organoaluminoxanos.

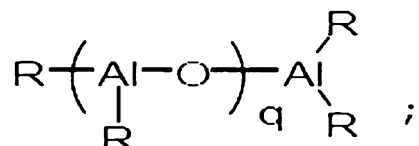
Os outros componentes catalisadores normalmente são colocados em contato com o aluminoxano em um solvente de composto de hidrocarboneto saturado, apesar de qualquer solvente que seja substancialmente inerte aos reagentes, intermediários e produtos da etapa de ativação poderem ser usados. A composição catalisadora formada desta maneira é

coletada por qualquer método adequado, por exemplo, por filtração. Alternativamente, a composição catalisadora é introduzida no reator de polimerização sem ser isolada.

O composto de aluminoxano desta invenção pode ser um composto de alumínio oligomérico compreendendo estruturas lineares, estruturas cíclicas ou estruturas em gaiolas ou misturas das três. Compostos de aluminoxano cíclicos tendo a fórmula:



onde R é um alquil linear ou ramificado tendo de 1 a 10 átomos de carbono e p é um número inteiro de 3 a 20, são englobados por esta invenção. A metade AlRO aqui mostrada também constitui a unidade de repetição em um aluminoxano linear. Portanto, aluminoxanos lineares tendo a fórmula:



onde R é um alquil linear ou ramificado tendo de 1 a 10 átomos de carbono e q é um número inteiro de 1 a 50, também são englobados por esta invenção.

Além disso, os aluminoxanos podem ter estruturas em gaiola da fórmula $\text{R}^t_{5r+a}\text{R}^b_{r-a}\text{Al}_{4r}\text{O}_{3r}$, onde R^t é um grupo alquil linear ou ramificado terminal tendo de 1 a 10 átomos de carbono; R^b é um grupo alquil linear ou ramificado com ligação em ponte tendo de 1 a 10 átomos de carbono; r é 3 ou 4; e a é igual a $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$, onde $n_{\text{Al}(3)}$ é o número de três átomos de alumínio coordenados, $n_{\text{O}(2)}$ é o número de dois átomos de oxigênio coordenados e $n_{\text{O}(4)}$ é o número de quatro átomos de oxigênio coordenados.

Portanto, os aluminoxanos que podem ser empregados nas composições catalisadoras da presente invenção são representados geralmente por fórmulas como $(R-Al-O)_p$, $R(R-Al-O)_qAlR_2$ e semelhantes. Nestas fórmulas, o grupo R é tipicamente um C_1-C_6 alquil linear ou ramificado, tal como metil, etil, propil, butil, pentil ou hexil. Exemplos de compostos de aluminoxano que podem ser usados de acordo com a invenção incluem, sem limitação, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano e semelhantes ou qualquer combinação dos mesmos. O metilaluminoxano, etilaluminoxano e iso-butilaluminoxano são preparados a partir de trimetilalumínio, trietilalumínio ou triisobutilalumínio, respectivamente, e são algumas vezes denominados poli(óxido de metilalumínio), poli(óxido de etilalumínio) e poli(óxido de isobutilalumínio), respectivamente. Está também dentro do escopo desta invenção usar um aluminoxano em combinação com um trialquilalumínio, tal como o revelado na Patente dos Estados Unidos nº 4.794.096.

A presente invenção contempla muitos dos valores de p e q nas fórmulas de aluminoxano $(R-Al-O)_p$ e $R(R-Al-O)_qAlR_2$, respectivamente. Em alguns aspectos, p e q são no mínimo 3. Entretanto, dependendo de como o organoaluminoxano é preparado, armazenado e usado, o valor de p e q pode variar dentro de uma única amostra de aluminoxano e estas combinações de organoaluminoxano são aqui contempladas.

Na preparação de uma composição catalisadora contendo um aluminóxano, a proporção molar do total de móis de alumínio no aluminóxano (ou aluminóxanos) em relação ao total de móis do composto de metalloceno híbrido (ou compostos) na composição é de geralmente 1:10 e 100.000:1. Em outro aspecto, a proporção molar está em uma faixa de 5:1 a 15.000:1. Opcionalmente, o aluminóxano pode ser adicionado a uma zona de polimerização em faixas de 0.01 mg/L a 1000 mg/L, de 0,1 mg/L a 100 mg/L ou de 1 mg/L a 50 mg/L.

Os organoaluminóxano podem ser preparados por diversos procedimentos. Exemplos de preparações de organoaluminóxano são revelados nas Patentes dos Estados Unidos nº 3.242.099 e 4.808.561. Por exemplo, a água em um solvente orgânico inerte pode ser reagida com um composto de alquil alumínio, tal como $(R^2)_3Al$, para formar o composto organoaluminóxano desejado. Apesar de não pretender estar vinculado a esta declaração, acredita-se que este método sintético possa proporcionar uma mistura de espécies de aluminóxano R-Al-O tanto linear quanto linear quanto cíclica, ambas sendo englobadas por esta invenção. Alternativamente, os organoaluminóxanos podem ser preparados pela reação de um composto de alquilalumínio, tal como $(R^2)_3Al$ com um sal hidratado, tal como sulfato de cobre hidratado, em um solvente orgânico inerte.

COMPOSTOS DE ORGANOBORO/ORGANOBORATO

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, a composição catalisadora pode compreender um ativador de organoboro ou organoborato. Os compostos de organoboro ou organoborato incluem compostos de boro neutros, sais de

borato e semelhantes ou suas combinações. Por exemplo, os compostos de fluoroorganoboro e compostos de fluoroorganoboratos são contemplados.

Qualquer composto adequado de fluoroorganoboro ou fluoroorganoborato pode ser utilizado com a presente invenção. Exemplos de compostos de fluoroorganoboratos que podem ser usados na presente invenção incluem, sem limitação, aril boratos fluorados, tais como N,N-dimetilanilínio tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbênio tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato de lítio, N,N-dimetilanilínio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbênio tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato e semelhantes ou suas misturas. Exemplos de compostos de fluoroorganoboro que podem ser usados como co-catalisadores opcionais da presente invenção incluem, sem limitação, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro e semelhantes ou suas misturas. Apesar de não pretender ser limitado pela teoria abaixo, estes exemplos de compostos de fluoroorganoborato e fluoroorganoboro e compostos relacionados, são considerados como formando ânions de "coordenação fraca" quando combinados com compostos de organometal ou metalloceno, como revelado na Patente dos Estados Unidos 5.919.983. Os requerentes também contemplam o uso de diboro ou bis-boro, compostos ou outros compostos bifuncionais contendo dois ou mais átomos de boro na estrutura química, tal como revelado em J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pág. 14756-14768.

De maneira geral, qualquer quantidade de composto de

organoboro pode ser usada. De acordo com um aspecto desta invenção, a proporção molar do total de móis do composto (ou compostos) de organoboro ou organoborato em relação ao total de móis do composto (ou compostos) de metalloceno híbrido na composição catalisadora está em uma faixa de 0,1:1 a 15:1. Tipicamente, a quantidade de composto de fluoroorganoboro ou fluoroorganoborato usada como co-catalisador para o metalloceno híbrido é de 0,5 mol a 10 móis do composto de boro/borato por mol de composto de metalloceno híbrido sem ligação em ponte. De acordo com um outro aspecto desta invenção, a quantidade de composto de fluoroorganoboro ou fluoroorganoborato é de 0,8 mol a 5 móis de composto de boro/borato por mol de composto de metalloceno híbrido.

15 COMPOSTOS IÔNICOS IONIZANTES

A presente invenção apresenta também uma composição catalisadora que pode compreender um composto iônico ionizante. Um composto iônico ionizante é um composto iônico que pode funcionar como um ativador ou co-catalisador para melhorar a atividade da composição catalisadora. Apesar de não pretender ser limitado pela teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante é capaz de reagir com um composto de metalloceno e converter o metalloceno em um ou mais compostos de metalloceno catiônico ou compostos de metalloceno catiônico incipientes. Novamente, apesar de não pretender ser limitado pela teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante pode funcionar como um composto ionizante ao extrair completamente ou parcialmente um ligante aniônico, possivelmente um ligante não alcadienil tal como X^1 ou X^2

do metalloceno híbrido. Entretanto, o composto iônico ionizante é um ativador independentemente de ionizar o metalloceno híbrido, abstrair um ligante X^1 ou X^2 de maneira a formar um par de íons, enfraquece a ligação metal- X^1 ou metal- X^2 no metalloceno híbrido, simplesmente se coordena a um ligante X^1 ou X^2 ou ativa do composto de metalloceno híbrido por algum outro mecanismo.

Além disso, não é necessário que o composto iônico ionizante ative apenas o composto de metalloceno híbrido. A função de ativação do composto iônico ionizante pode ser evidente na melhor atividade de uma composição catalisadora como um todo, em comparação com uma composição catalisadora que não contenham um composto iônico ionizante.

Exemplos de compostos iônicos ionizantes incluem, sem limitação, os seguintes compostos: tri(n-butil)amônio tetracis(p-tolil)borato, tri(n-butil) amônio tetracis(m-tolil)borato, tri(n-butil)amônio tetracis(2,4-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amônio tetracis(3,5-dimetilfenil)borato, tri(n-butil)amônio tetracis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, tri(n-butil)amônio tetracis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilanilínio tetracis(p-tolil)borato, N,N-dimetilanilínio tetracis(m-tolil)borato, N,N-dimetilanilínio tetracis(2,4-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilínio tetracis(3,5-dimetilfenil)borato, N,N-dimetilanilínio tetracis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato, N,N-dimetilanilínio tetracis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbênio tetracis(p-tolil)borato, trifenilcarbênio tetracis(m-tolil)borato, trifenilcarbênio tetracis(2,4-dimetilfenil)borato, trifenilcarbênio tetracis(3,5-

dimetilfenil)borato, trifenilcarbênio tetracis[3,5-
 bis(trifluorometil)fenil]borato, trifenilcarbênio
 tetracis(pentafluorofenil)borato, tropilium tetracis(p-
 tolil)borato, tropilium tetracis(m-tolil)borato, tropilium
 5 tetracis(2,4-dimetilfenil)borato, tropilium tetracis(3,5-
 dimetilfenil)borato, tropilium tetracis[3,5-bis(trifluoro-
 metil)fenil]borato, tropilium
 tetracis(pentafluorofenil)borato, lítio
 tetracis(pentafluorofenil)borato, lítio tetrafenilborato,
 10 lítio tetracis(p-tolil)borato, lítio tetracis(m-
 tolil)borato, lítio tetracis(2,4-dimetilfenil)borato, lítio
 tetracis(3,5-dimetilfenil)borato, lítio tetrafluoroborato,
 sódio tetracis(pentafluorofenil)borato, sódio
 tetrafenilborato, sódio tetracis(p-tolil)borato, sódio
 15 tetracis(m-tolil)borato, sódio tetracis(2,4-
 dimetilfenil)borato, sódio tetracis(3,5-
 dimetilfenil)borato, sódio tetrafluoroborato, potássio
 tetracis(pentafluorofenil)borato, potássio
 tetrafenilborato, potássio tetracis(p-tolil)borato,
 20 potássio tetracis(m-tolil)borato, potássio tetracis(2,4-
 dimetilfenil)borato, potássio tetracis(3,5-
 dimetilfenil)borato, potássio tetrafluoroborato, lítio
 tetracis(pentafluorofenil)aluminato, lítio
 tetrafenilaluminato, lítio tetracis(p-tolil)aluminato,
 25 lítio tetracis(m-tolil)aluminato, lítio tetracis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato, lítio tetracis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato, lítio tetrafluoroaluminato, sódio
 tetracis(pentafluorofenil)aluminato, sódio
 tetrafenilaluminato, sódio tetracis(p-tolil)aluminato,
 30 sódio tetracis(m-tolil)aluminato, sódio tetracis(2,4-

dimetilfenil)aluminato, sódio tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato, sódio tetrafluoroaluminato, potássio tetrakis(pentafluorofenil)aluminato, potássio tetrafenilaluminato, potássio tetrakis(p-tolil)aluminato, 5 potássio tetrakis(m-tolil)aluminato, potássio tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato, potássio tetrakis (3,5-dimetilfenil)aluminato, potássio tetrafluoroaluminato e semelhantes ou combinações dos mesmos. Os compostos iônicos ionizantes úteis nesta invenção não são limitados a estes; 10 outros exemplos de compostos iônicos ionizantes são revelados nas Patentes dos Estados Unidos nº 5.576.259 e nº 5.807.938.

MONÔMEROS DE OLEFINA

Reagentes insaturados que podem ser empregados com 15 composições catalisadoras e processos de polimerização desta invenção tipicamente incluem compostos de olefina tendo de 2 a 30 átomos de carbono por molécula e tendo uma ligação dupla olefínica. Esta invenção engloba processos de homopolimerização usando uma única olefina como etileno ou 20 propileno, bem como reações de copolimerização com um composto olefínico diferente. Os copolímeros resultantes geralmente contêm uma grande quantidade de etileno (> 50 por cento de mols) e uma pequena quantidade de comonômero (< 50 por cento de mols) apesar deste não ser um requisito. 25 Os comonômeros que podem ser copolimerizados com etileno frequentemente têm de 3 a 20 átomos de carbono em sua cadeia molecular.

Olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminais (α), internas, lineares, ramificadas, substituídas, não 30 substituídas, funcionalizadas e não funcionalizadas podem

ser empregadas nesta invenção. Por exemplo, compostos insaturados típicos que podem ser polimerizados com as composições catalisadoras desta invenção incluem, sem limitação, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, os quatro octenos normais, os quatro nonenos normais, os cinco decenos normais e semelhantes ou misturas de dois ou mais destes compostos. Olefinas cíclicas e bicíclicas incluindo, sem limitação, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno e semelhantes, também podem ser polimerizadas como descrito acima. O estireno também pode ser empregado como um monômero na presente invenção.

Quando um copolímero for desejado, o monômero pode ser, por exemplo, etileno ou propileno, que é copolimerizado com um comonômero. Exemplos de comonômeros de olefina incluem, sem limitação, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno e semelhantes. De acordo com um aspecto da presente invenção, o comonômero é selecionado dentre 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno e estireno ou qualquer combinação dos mesmos.

De maneira geral, a quantidade de comonômero introduzida em uma zona de reator para produzir o copolímero é de 0,01 a 50 por cento por peso do comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. De acordo com outro aspecto da presente invenção, a quantidade de

comonômero introduzida em uma zona de reator é de 0,01 a 40 por cento por peso de comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. Ainda em outro aspecto, a quantidade de comonômero introduzida em uma zona de reator é de 0,1 a 35 por cento por peso de comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. Ainda em outro aspecto, a quantidade de comonômero introduzida em uma zona de reator é de 0,5 a 20 por cento por peso de comonômero com base no peso total do monômero e comonômero.

Apesar de não pretender limitação para esta teoria, quando olefina ramificadas, substituídas ou funcionalizadas forem usadas como reagentes, acredita-se que um impedimento estérico possa impedir e/ou tornar mais lento o processo de polimerização. Portanto, parte(s) ramificada(s) e/ou cíclica(s) da olefina removida de alguma parte da ligação dupla carbono-carbono não teria a expectativa de impedir a reação da maneira que os mesmos substituintes de olefina situados mais próximos à ligação dupla carbono-carbono poderia fazer. De acordo com um aspecto da presente invenção, um monômero/reagente é etileno, portanto as polimerizações são tanto uma homopolimerização envolvendo apenas etileno ou copolimerizações com uma olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, linear, ramificada, substituída ou não substituída diferente. Além disso, as composições catalisadoras desta invenção podem ser usadas na polimerização dos compostos de diolefina incluindo, sem limitação, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno e 1,5-hexadieno.

PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO CATALISADORA

Em um aspecto, a presente invenção engloba uma

composição catalisadora compreendendo um produto de contato de um composto de metalloceno híbrido sem ligação em ponte e um ativador. Esta composição pode compreender também um composto de organoalumínio. Ativadores adequados incluem, sem limitação, suportes de ativador, compostos de aluminoxano, compostos de organoboro ou organoborato, compostos iônicos ionizantes e semelhantes, ou combinações dos mesmos.

Esta invenção engloba também métodos de produzir estas composições catalisadoras tais como, por exemplo, colocação em contato dos respectivos componentes catalisadores em qualquer ordem ou sequência.

Em um aspecto da invenção, um composto de metalloceno híbrido pode ser pré-colocado em contato com um monômero olefínico se desejado, não necessariamente um monômero de olefina a ser polimerizado e um composto de organoalumínio por um primeiro período de tempo antes da colocação em contato desta mistura pré-contatada de um suporte de ativador. O primeiro período de tempo para contato, o tempo de pré-contato, entre o composto ou compostos metalloceno híbridos, o monômero olefínico e o composto de organoalumínio normalmente varia de 0,1 hora a 24 horas, por exemplo, de 0,1 a 1 hora. Tempos de pré-contato de 10 minutos a 30 minutos também são empregados.

Em um outro aspecto da invenção, um composto de metalloceno híbrido pode ser pré-colocado em contato com um monômero olefínico e um suporte de ativador por um primeiro período de tempo antes da colocação em contato desta mistura pré-contatada com um composto de organoalumínio. O primeiro período de tempo para contato, o tempo de pré-

contato, entre o composto ou compostos de metalloceno híbrido, o monômero olefínico e o suporte de ativador normalmente varia de 0,1 hora a 24 horas, por exemplo de 0,1 a 2 horas. Tempos de pré-contato de 10 minutos a 60 minutos também são empregados.

Alternativamente, o processo de pré-colocação em contato é realizado em etapas múltiplas e não em uma única etapa, nas quais múltiplas misturas são preparadas, cada uma compreendendo um conjunto diferente de componentes catalisadores. Por exemplo, no mínimo dois componentes catalisadores são colocados em contato formando uma primeira mistura, seguida da colocação em contato da primeira mistura com um outro componente catalisador formando uma segunda mistura e assim por diante.

Múltiplas etapas de pré-colocação em contato podem ser realizadas em um único vaso ou em múltiplos vasos. Além disso, múltiplas etapas de pré-contatação podem ser realizadas em série (sequencialmente), em paralelo ou uma combinação destas. Por exemplo, uma primeira mistura de dois componentes catalisadores pode ser formada em um primeiro vaso, uma segunda mistura compreendendo a primeira mistura mais um componente catalisador adicional pode ser formada no primeiro vaso ou em um segundo vaso, que é normalmente colocado à jusante do primeiro vaso.

Em outro aspecto, um ou mais dos componentes catalisadores podem ser divididos e usados em diferentes tratamentos de pré-colocação em contato. Por exemplo, parte de um componente catalisador é alimentada em um primeiro vaso de pré-colocação em contato para pré-colocação em contato com outro componente catalisador, enquanto que o

restante do mesmo componente catalisador é alimentado em um segundo vaso de pré-colocação em contato para pré-colocação em contato com outro componente catalisador ou é alimentado diretamente ao reator, ou uma combinação destes. A pré-colocação em contato pode ser realizada em qualquer equipamento adequado, tais como tanques, tanques de mistura, diversos dispositivos de mistura estáticos, um frasco, um vaso de qualquer tipo ou combinações destes aparelhos.

Em um outro aspecto desta invenção, os diversos componentes catalisadores (por exemplo, metaloceno híbrido sem ligação em ponte, suporte de ativador, co-catalisador de organoalumínio e, opcionalmente, um hidrocarboneto insaturado) são colocados em contato no reator de polimerização simultaneamente enquanto a reação de polimerização está em andamento. Alternativamente, quaisquer dois ou mais destes componentes catalisadores podem ser pré-colocados em contato em um vaso antes de entrarem na zona de reação. Esta etapa de pré-colocação em contato pode ser contínua, na qual o produto pré-contatado é alimentado continuamente ao reator ou pode ser um processo em etapas ou em lotes no qual um lote de produto pré-contatado é adicionado para produzir uma composição catalisadora. Esta etapa de pré-colocação em contato pode ser realizada por um período de tempo que pode variar de alguns segundos a até vários dias ou mais. Neste aspecto, a etapa de pré-colocação em contato contínua geralmente dura de 1 segundo a 1 hora. Em outro aspecto, a etapa de pré-colocação em contato contínua dura de 10 segundos a 45 minutos ou de 1 minuto a 30 minutos.

Uma vez que a mistura pré-contatada do composto de metalloceno híbrido, monômero de olefina e co-catalisador de organoalumínio é colocada em contato com o suporte de ativador, esta composição (com a adição do suporte de 5 ativador) é denominada "mistura pós-contatada". A mistura pós-contatada permanece opcionalmente em contato por um segundo período de tempo, o tempo de pós-contato, antes do início do processo de polimerização. Os tempos de pós-contato entre a mistura pré-contatada e o suporte de 10 ativador geralmente variam de 0,1 hora a 24 horas. Em outro aspecto, o tempo de pós-contato está em uma faixa de 0,1 hora a 1 hora. A etapa de pré-colocação em contato, a etapa de pós-colocação em contato ou ambas podem aumentar a produtividade do polímero em comparação com a mesma 15 composição catalisadora que é preparada sem a pré-colocação em contato ou pós-colocação em contato. Entretanto, nem uma etapa de pré-colocação em contato nem uma etapa de pós-colocação em contato é necessária.

A mistura pós-contatada pode ser aquecida a uma 20 temperatura e por um período de tempo suficiente para permitir a adsorção, impregnação ou interação da mistura pré-contatada e do suporte do ativador, de modo que uma parte dos componentes da mistura pré-contatada seja imobilizada, adsorvida ou depositada na mesma. Quando for 25 utilizado aquecimento, a mistura pós-contatada é geralmente aquecida a uma temperatura de 0°F a 150°F ou de 40°F a 95°F.

De acordo com um aspecto desta invenção, a proporção molar dos mols do componente de metalloceno híbrido em 30 relação aos mols do composto de organoalumínio em uma

composição catalisadora geralmente está na faixa de 1:1 a 1:10.000. Em outro aspecto, a proporção molar está em uma faixa de 1:1 a 1:1.000. Ainda em outro aspecto, a proporção molar dos móis do composto de metalloceno híbrido sem
5 ligação em ponte em relação aos móis do composto de organoalumínio está em uma faixa de 1:1 a 1:100. Estas proporções molares refletem a proporção do total de móis do composto ou compostos de metalloceno em relação à quantidade total do composto (ou compostos) de organoalumínio tanto na
10 mistura pré-contatada quanto na mistura pós-contatada combinadas, se as etapas de pré-colocação em contato e/ou pós-colocação em contato forem empregadas.

Quando uma etapa de pré-colocação em contato for utilizada, a proporção molar do total de móis de monômero
15 de olefina em relação ao total de móis de composto de metalloceno híbrido na mistura pré-contatada é tipicamente em uma faixa de 1:10 a 100.000:1. O total de móis de cada componente é utilizado nesta proporção para contabilizar os aspectos desta invenção quando mais que um monômero de
20 olefina e/ou mais que um composto de metalloceno forem empregados. Além disso, esta proporção molar pode estar em uma faixa de 10:1 a 1.000:1 em outro aspecto da invenção.

De maneira geral, a proporção de peso do composto de organoalumínio em relação ao suporte de ativador está em
25 uma faixa de 10:1 a 1:1.000. Se mais que um composto de organoalumínio e/ou mais que um suporte de ativador forem empregados, esta proporção será baseada no peso total de cada componente respectivo. Em outro aspecto, a proporção de peso do composto de organoalumínio em relação ao suporte
30 de ativador está em uma faixa de 3:1 a 1:100 ou de 1:1 a

1:50.

Em alguns aspectos desta invenção, a proporção de peso do metalloceno híbrido em relação ao suporte de ativador está em uma faixa de 1:1 a 1:1.000.000. Se mais que um metalloceno híbrido sem ligação em ponte e mais que um suporte de ativador forem empregados, esta proporção será baseada no peso total de cada componente respectivo. Em outro aspecto esta proporção de peso está em uma faixa de 1:5 a 1:100.000 ou 1:10 a 1:10.000. Ainda em outro aspecto, a proporção de peso do composto de metalloceno híbrido sem ligação em ponte em relação ao suporte de ativador está em uma faixa de 1:20 a 1:1.000.

Compostos de aluminoxano não são necessários para formar a composição catalisadora. Portanto, a polimerização pode prosseguir na ausência de aluminoxanos. Consequentemente, a presente invenção pode usar, por exemplo, compostos de organoalumínio e um suporte de ativador na ausência de aluminoxanos.

Adicionalmente, os compostos de organoboro e organoborato não são necessários para formar uma composição catalisadora desta invenção. Não obstante, aluminoxanos, compostos de organoboro ou organoborato, compostos iônicos ionizantes ou combinações dos mesmos, podem ser usados em outras composições catalisadoras contempladas por e englobadas na presente invenção. Consequentemente, aluminoxanos, compostos de organoboro ou organoborato, compostos iônicos ionizantes ou combinações dos mesmos, podem ser empregados com o composto metalloceno híbrido, por exemplo, na presença ou ausência de um composto de organoalumínio.

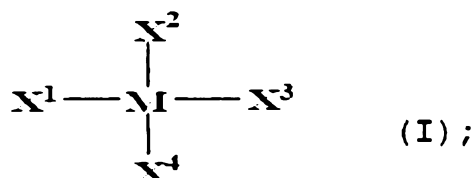
As composições catalisadoras da presente invenção geralmente têm uma atividade catalisadora maior que 100 gramas de polietileno por grama de suporte de ativador por hora [abreviado como gP/(gAS·h)]. Em um outro aspecto, a
5 atividade catalisadora é maior que 150, maior que 200 ou maior que 250 gP/(gAS·h). Ainda em outro aspecto, as composições catalisadoras desta invenção são caracterizadas por terem uma atividade catalisadora maior que 500, maior que 1000 ou maior que 1500 gP/(gAS·h). Ainda em um outro
10 aspecto, a atividade catalisadora é maior que 2000 gP/(gAS·h). Esta atividade é medida sob condições de polimerização de pasta usando isobutano como diluente, a uma temperatura de polimerização de 90°C e uma pressão de etileno de 450 psig.

15 Como discutido acima, qualquer combinação do composto de metalloceno híbrido, suporte de ativador, o composto de aluminoxano e o monômero de olefina pode ser pré-contatada em alguns aspectos desta invenção. Quando qualquer pré-colocação em contato ocorre com um monômero olefínico, não
20 é necessário que o monômero de olefina usado na etapa de pré-colocação em contato seja o mesmo da olefina a ser polimerizada. Além disso, quando uma etapa de pré-colocação em contato entre qualquer combinação dos componentes catalisadores for empregada por um primeiro período de
25 tempo, esta mistura pré-contatada pode ser usada em uma etapa de pós-colocação em contato posterior entre qualquer outra combinação de componentes catalisadores por um segundo período de tempo. Por exemplo, o composto de metalloceno híbrido, o composto de organoalumínio e um
30 hexeno podem ser usados em uma etapa de pré-colocação em

contato por um primeiro período de tempo e esta mistura pré-contatada pode ser então colocada em contato com o suporte de ativador para formar uma mistura pós-contatada que seja contatada por um segundo período de tempo antes do início da segunda reação de polimerização. Por exemplo, o primeiro período de tempo para contato, o tempo de pré-contato, entre qualquer combinação do composto metalloceno híbrido, o monômero olefínico, o suporte de ativador e o composto de organoalumínio pode ser de 0,1 hora a 24 horas, de 0,1 a 1 hora ou de 10 minutos a 30 minutos. A mistura pós-contatada é opcionalmente deixada em contato por um segundo período de tempo, o tempo de pós-contato, antes do início do processo de polimerização. De acordo com um aspecto desta invenção, os tempos de pós-contato entre a mistura pré-contatada e quaisquer componentes catalisadores restantes é de 0,1 hora a 24 horas ou de 0,1 hora a 1 hora.

PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

As composições catalisadoras da presente invenção podem ser usadas para polimerizar olefinas para formar homopolímeros ou copolímeros. Um de tais processos para polimerizar olefinas na presença de uma composição catalisadora da presente invenção compreende a colocação em contato da composição catalisadora com um monômero de olefina e opcionalmente um comonômero de olefina sob condições de polimerização para produzir um polímero ou copolímero no qual a composição catalisadora compreende um produto de contato de um composto metalloceno híbrido e um ativador. Neste aspecto, o composto de metalloceno híbrido tem as seguinte fórmula:



5 onde:

M é Zr, Hf ou Ti;

X¹ e X² são independentemente a haleta ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos;

10 X³ é um grupo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil substituído ou não substituído, quaisquer substituintes em X³ sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos;

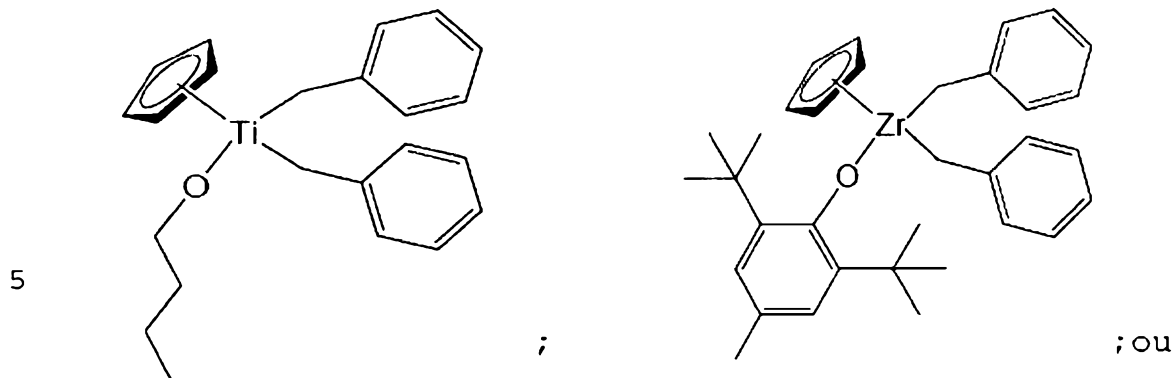
15 X⁴ é -O-R^A, -NH-R^A, -PH-R^A, -S-R^A ou -CR^B=NR^C,

onde:

R^A é um grupo aril substituído com um substituinte alquenil, quaisquer substituintes em R^A exceto o substituinte alquenil sendo independentemente um átomo de
20 hidrogênio ou um grupo alquil, alquenil ou alcoxi substituído ou não substituído; e

R^B e R^C sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos.

25 Em um aspecto diferente, o processo de polimerização pode empregar uma composição catalisadora que compreende um produto de contato de composto metalloceno híbrido e um ativador, onde o composto metalloceno híbrido é:



ou uma combinação dos mesmos.

As composições catalisadoras da presente invenção destinam-se a qualquer método de polimerização de olefina utilizando diversos tipos de reatores de polimerização. Conforme aqui utilizado, "reator de polimerização" inclui qualquer reator de polimerização capaz de polimerizar monômeros de olefina para produzir homopolímeros ou copolímeros. Os diversos tipos de reatores incluem os que podem ser denominados como lote, pasta, fase gasosa, solução, alta pressão, tubular ou reatores de autoclave. Reatores de fase gasosa podem compreender reatores de leito fluidificado ou reatores horizontais em estágios. Os reatores de pasta podem compreender circuitos verticais ou horizontais. Reatores de alta pressão podem compreender autoclave ou reatores tubulares. Os tipos de reator podem incluir processos de lote ou contínuos. Os processos contínuos podem usar descarga de produto intermitente ou contínua. Os processos podem incluir também reciclagem direta parcial ou total de monômero não reagido, comonômero não reagido e/ou diluente.

Os sistemas de reator de polimerização da presente invenção podem compreender um tipo de reator em um sistema ou múltiplos reatores do mesmo tipo ou de tipos diferentes.

A produção de polímeros em reatores múltiplos pode incluir diversos estágios em no mínimo dois reatores de polimerização separados interconectados por um dispositivo de transferência tornando possível transferir os polímeros resultantes do primeiro reator de polimerização para o segundo reator. As condições de polimerização desejadas em um dos reatores pode ser diferente das condições operacionais dos outros reatores. Alternativamente, a polimerização em múltiplos reatores pode incluir a transferência manual de polímero de um reator para os reatores subsequentes para polimerização continuada. Múltiplos sistemas de reator podem incluir qualquer combinação incluindo, sem limitação, múltiplos reatores de circuito, múltiplos reatores de fase gasosa, uma combinação de reatores de circuito e de fase gasosa, múltiplos reatores de alta pressão ou uma combinação de reatores de alta pressão com circuito e/ou fase gasosa. Os múltiplos reatores podem ser operados em série ou em paralelo.

De acordo com um aspecto da invenção, o sistema de reator de polimerização pode compreender um ou mais reatores de pasta de circuito compreendendo circuitos verticais ou horizontais. O monômero, diluente, catalisador e opcionalmente qualquer comonômero podem ser continuamente alimentados a um reator de circuito no qual ocorre a polimerização. De maneira geral, os processos contínuos podem compreender a introdução contínua de um monômero, um catalisador e um diluente em um reator de polimerização e a retirada contínua deste reator de uma suspensão compreendendo partículas de polímero e o diluente. O

efluente do reator pode ser enxaguado para retirar o polímero sólido dos líquidos que compreendem o diluente, monômero e/ou comonômero. Diversas tecnologias podem ser usadas para esta etapa de separação incluindo, sem
5 limitação, o enxague que pode incluir qualquer combinação de adição de calor e redução de pressão, separação por ação ciclônica em um ciclone ou hidrociclone ou separação por centrifugação.

Os processos de polimerização de pasta (também
10 conhecidos como processo de forma de partícula) são revelados, por exemplo nas Patentes dos Estados Unidos n.ºs 3.248.179. 4.501.885. 5.565.175. 5.575.979. 6.239.235. 6.262.191 e 6.833.415.

Diluentes adequados usados na polimerização de pasta
15 incluem, sem limitação, o monômero sendo polimerizado e hidrocarbonetos que são líquidos sob condições de reação. Exemplos de diluentes adequados incluem, sem limitação, hidrocarbonetos como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano e n-hexano.
20 Algumas reações de polimerização em circuito podem ocorrer sob condições a granel quando nenhum diluente for usado.

Ainda de acordo com outro aspecto desta invenção, o reator de polimerização pode compreender no mínimo um reator de fase gasosa. Estes sistemas podem empregar um
25 fluxo de reciclagem contínua contendo um ou mais monômeros continuamente ciclados através de um leito fluidificado na presença do catalisador sob condições de polimerização. Um fluxo de reciclagem pode ser retirado do leito fluidificado e reciclado de volta para o reator. Simultaneamente, o
30 produto polimérico pode ser retirado do reator e um

monômero novo ou fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. Estes reatores de fase gasosa podem compreender um processo para a polimerização de fase gasosa em múltiplas etapas de olefinas, na qual as olefinas
5 são polimerizadas na fase gasosa em no mínimo duas zonas de polimerização de fase gasosa independentes ao mesmo tempo em que alimentam um polímero contendo catalisador formado em uma primeira zona de polimerização a uma segunda zona de polimerização. Um tipo de reator de fase gasosa é revelado
10 nas Patente dos Estados Unidos n^{os} 5.352.749. 4.588.790 e 5.436.304.

Ainda de acordo com outro aspecto da invenção, um reator de polimerização de alta pressão pode compreender um reator tubular ou um reator de autoclave. Os reatores
15 tubulares podem ter diversas zonas onde monômero fresco, iniciadores ou catalisadores são adicionados. O monômero pode ser arrastado em um fluxo gasoso inerte e introduzido em uma zona do reator. Iniciadores, catalisadores e/ou componentes de catalisador podem ser arrastados em um fluxo
20 gasoso e introduzidos em uma outra zona do reator. Os fluxos de gás podem ser intermisturados para polimerização. Calor e pressão podem ser empregados adequadamente para obter condições ótimas de reação de polimerização.

Ainda de acordo com um outro aspecto da invenção, o
25 reator de polimerização pode compreender um reator de polimerização de solução no qual o monômero é colocado em contato com a composição catalisadora por mistura adequada ou outros meios. Um carreador compreendendo um diluente orgânico inerte ou monômero em excesso pode ser empregado.
30 Se desejado, o monômero pode ser colocado na fase de vapor

em contato com o produto de reação catalítico, na presença ou ausência de material líquido. A zona de polimerização é mantida a temperaturas e pressões que resultem na formação de uma solução do polímero em um meio de reação. Agitação
5 pode ser empregada para obter melhor controle de temperatura e para manter misturas de polimerização uniformes em toda a zona de polimerização. Meios adequados são utilizados para dissipar o calor esotérmico da polimerização.

10 Os homopolímeros e copolímeros de etileno produzidos de acordo com esta invenção geralmente têm um índice de fusão de 0,01 a 100 g/10 min. Por exemplo, um índice de fusão na faixa de 0,1 a 50 g/10 min ou de 0,5 a 25 g/10 min são contemplados em alguns aspectos desta invenção.

15 A densidade dos polímeros baseados em etileno produzidos utilizando um ou mais compostos de metaloceno híbrido da presente invenção tipicamente se encaixa na faixa de 0,88 a 0,97 g/cc. Em um aspecto desta invenção, a densidade do polímero está em uma faixa de 0,90 a 0,95
20 g/cc. Ainda em um outro aspecto, a densidade está geralmente em uma faixa de 0,91 a 0,94 g/cc.

Se o polímero resultante produzido de acordo com a presente invenção for, por exemplo, um polímero ou copolímero de etileno, ele pode ser formado em diversos
25 artigos de fabricação. Estes artigos incluem, sem limitação, produtos moldados, recipientes domésticos, utensílios, produtos de película ou lâmina, tambores, tanques de combustível, canos, geomembranas, revestimentos e semelhantes. Diversos processos podem ser empregados para
30 formar estes artigos. Exemplos não limitantes destes

processos incluem moldagem por injeção, moldagem por sopro, extrusão de película, extrusão de lâmina, extrusão de perfil e semelhantes. Além disso, aditivos e modificantes são frequentemente adicionados a estes polímeros para proporcionar um processamento polimérico benéfico ou atributos de produto para uso final.

EXEMPLOS

A invenção é adicionalmente ilustrada pelos seguintes exemplos, que não devem ser interpretados de qualquer maneira que imponha limitações ao escopo desta invenção. Também são contemplados diversos outros aspectos, configurações, modificações e equivalentes que podem se sugerir a alguém familiarizado na área.

O índice de fusão (MI, g/10 min) foi determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C com um peso de 2.160 gramas.

O índice de fusão de recarga alta (HLMI, g/10 min) foi determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C com um peso de 21.600 gramas.

A densidade polimérica foi determinada em gramas por centímetro cúbico (g/cc) em uma amostra moldada por compressão, resfriada a 15°C por hora e condicionada por 40 horas à temperatura ambiente de acordo com ASTM D1505 e ASTM D1928, procedimento C.

As caracterizações reológicas de fusão foram realizadas da seguinte maneira. Medições de cisalhamento oscilatório de pequena cepa (10%) foram realizadas em um reômetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES usando geometria de placa paralela. Todos os testes reológicos foram realizados a 190°C. Os dados de viscosidade complexa $|\eta^*|$ versus frequência (ω) foram então ajustados à curva usando

o modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de três parâmetros para obter a viscosidade de cisalhamento zero - η_0 , tempo de relaxamento viscoso característico - τ_η e o parâmetro de largura - a . O modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado é o seguinte:

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}},$$

onde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitude da viscosidade de cisalhamento complexa;

10 η_0 = viscosidade de cisalhamento zero;

τ_η = tempo de relaxamento viscoso;

a = parâmetro de "largura";

n = fixa a inclinação da lei de potência final, fixada em 2/11; e

15 ω = frequência angular de deformação por cisalhamento oscilatório

Detalhes do significado e interpretação do modelo de CY e parâmetros derivados podem ser encontrados em: C. A. Hieber e H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber e H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); e R. B. Bird, R. C. Armstrong e O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987).

Os pesos moleculares e as distribuições de peso molecular foram obtidos utilizando-se uma unidade de cromatografia de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) com triclorobenzeno (TCB) como solvente, com uma vazão de 1 mL/minuto a uma temperatura de 145°C. BHT (2,6-di-tert-butil-4-metilfenol) a uma concentração de 0,5 g/L foi usado como estabilizante no TCB. Um volume de

injeção de 200 μ L foi usado com uma concentração polimérica nominal de 1,5 mg/mL. A dissolução da amostra em TCB estabilizado foi realizada pelo aquecimento a 150°C por 5 horas com agitação suave eventual. As colunas usadas foram 5 três colunas PLgel Mixed A LS (7,8 x 300mm) e foram calibradas com um padrão de polietileno linear amplo (Phillips Marlex® BHB 5003) para o qual o peso molecular havia sido determinado. As abreviaturas abaixo são usadas nos seguintes exemplos: Mn é o peso molecular médio do 10 número; Mw é o peso molecular médio do peso; e PDI é o índice de polidispersidade, determinado pela proporção Mw/Mn, uma medida de distribuição do peso molecular.

O etileno era etileno grau polimerização obtido da Union Carbide Corporation. Este etileno foi então 15 adicionalmente purificado através de uma coluna de contas de ¼ de polegada de alumina Alcoa A201, ativada a 250°C em nitrogênio. O isobutano era grau polimerização obtido da Chevron Phillips Chemical Company LP, que foi adicionalmente purificado por destilação e então também 20 passado através de uma coluna de contas de ¼ de polegada de alumina Alcoa A201, ativada a 250°C em nitrogênio. O 1-hexeno era grau polimerização obtido da Chevron Corporation, que foi adicionalmente purificado por purga de nitrogênio e armazenagem sobre peneira molecular de 13X 25 ativada a 250°C. O trietilalumínio (TEA) foi obtido da Akzo Corporation como uma solução molar em heptano.

Todas as polimerizações foram realizadas em um reator agitado de um galão. Em primeiro lugar, o reator foi purgado com nitrogênio e aquecido até 120°C. Após o 30 resfriamento para menos de 40°C e purga com vapor de

isobutano, 3,5 mg do composto de metalloceno híbrido foram colocados no reator sob nitrogênio. Aproximadamente 100 mg do suporte de ativador (A-S) foram então adicionados ao reator, seguido de 0,5 mL de co-catalisador trietilalumínio (TEA) 1M. O reator foi então fechado, o comonômero de 1-hexeno e dois litros de isobutano foram adicionados e o reator foi posteriormente aquecido a 90°C. O conteúdo do reator foi misturado a 700 rpm. O etileno foi então adicionado ao reator e alimentado sob demanda para manter uma pressão total constante de 450 psig. O reator foi mantido e controlado a 90°C durante todo o tempo de operação de 60 minutos da polimerização. Após a conclusão, o isobutano e o etileno foram ventilados do reator, o reator foi aberto e o produto polimérico foi coletado e secado.

EXEMPLO 1

Síntese de um suporte de ativador de sílica-alumina fluoretada

A sílica-alumina foi obtida da W.R. Grace Company contendo 13% alumina por peso e tendo uma área superficial de 400 m²/g e um volume de poro de 1,2 mL/g. Este material foi obtido como um pó tendo um tamanho médio de partícula de 70 microns. Aproximadamente 100 gramas deste material foram impregnados com uma solução contendo 200 mL de água e 10 gramas de fluoreto de hidrogênio de amônio, resultando em um pó úmido tendo a consistência de areia molhada. Esta mistura foi então colocada em um recipiente chato e deixada secando sob vácuo a aproximadamente 110°C por 16 horas.

Para calcinar o suporte, 10 gramas desta mistura pulverizada foram colocados em um tubo de quartzo de 1,75

polegada equipado com um disco de quartzo sinterizado no fundo. Enquanto o pó era sustentado no disco, o ar (que pode ser substituído por nitrogênio) seco por passagem através de uma coluna de peneira molecular de 13X foi soprado na direção ascendente através do disco à taxa linear de 1,6 a 1,8 pé cúbico padrão por hora. Um forno elétrico ao redor do tubo de quartzo foi então ligado e a temperatura foi elevada à taxa de 400°C por hora até a temperatura de calcinação desejada de 450°C. Nesta temperatura, o pó foi deixado para fluidificar por 3 horas no ar seco. Após isto, a sílica-alumina fluoretada foi coletada e armazenada sob nitrogênio seco e foi usada sem exposição à atmosfera. O suporte de ativador de sílica-alumina fluoretada do exemplo 1 foi abreviado como A-S1.

EXEMPLO 2

Síntese de um suporte de ativador de alumina sulfatada

A boemita foi obtida da W.R. Grace Company sob a designação de "Alumina A" e tendo uma área superficial de 300 m²/g e um volume de poro de 1,3 mL/g. Este material foi obtido como um pó tendo um tamanho de partícula médio de 100 microns. Este material foi impregnado até uma umidade incipiente com uma solução aquosa de sulfato de amônio equivalente a sulfato a 15%. Esta mistura foi então colocada em um recipiente chato e deixada secando sob vácuo a aproximadamente 110°C por 16 horas.

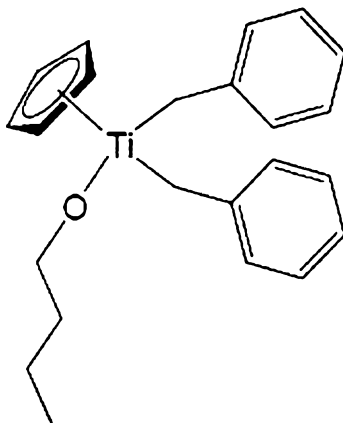
Para calcinar o suporte, 10 gramas desta mistura pulverizada foram colocados em um tubo de quartzo de 1,75 polegada equipado com um disco de quartzo sinterizado no fundo. Enquanto o pó era sustentado no disco, o ar (que pode ser substituído por nitrogênio) seco por passagem

através de uma coluna de peneira molecular de 13X foi soprado na direção ascendente através do disco à taxa linear de 1,6 a 1,8 pé cúbico padrão por hora. Um forno elétrico ao redor do tubo de quartzo foi então ligado e a temperatura foi elevada à taxa de 400°C por hora até a temperatura de calcinação desejada de 600°C. Nesta temperatura, o pó foi deixado para fluidificar por 3 horas no ar seco. Após isto, a alumina sulfatada foi coletada e armazenada sob nitrogênio seco e foi usada sem exposição à atmosfera. O suporte de ativador de sílica-alumina sulfatada do exemplo 2 foi abreviado como A-S2.

EXEMPLOS 3-4

Comparação de um polímero feito usando metaloceno híbrido MET 1 e A-S1 com um copolímero de LLDPE comercial produzido utilizando-se um sistema catalisador baseado em bromo

O composto de metaloceno híbrido usado no Exemplo 3, abreviado como "MET 1", tem a seguinte estrutura:



O composto de metaloceno híbrido MET 1 do Exemplo 3 pode ser preparado de acordo com qualquer método adequado. Uma de tais técnicas de síntese reage o tricloreto de titânio ciclopentadienil com três equivalentes de cloreto

de benzil magnésio seguido de reação com um equivalente de n-butanol. Estas reações são geralmente conduzidas a baixa temperatura.

No Exemplo 3, o reator foi carregado com 3,5 mg de MET 1 (metalloceno híbrido), 100 mg de A-S1 (sílica-alumina fluoretada), 48 mL de 1-hexeno e 2 litros de isobutano. Trietilalumínio (TEA) não foi utilizado no Exemplo 3. Após uma hora de polimerização a 90°C e 450 psig de pressão de etileno, a reação foi interrompida e 309 g de polímero foram retirados do reator.

A Tabela I resume as propriedades de resina polimérica do Exemplo 3. As propriedades do Exemplo 4 são apresentadas para fins de comparação. O Exemplo Comparativo 4 era uma amostra de uma resina de copolímero LLDPE comercialmente disponível a partir da Chevron Phillips Chemical Company, que foi produzida utilizando-se um sistema de catalisador baseado em cromo. Como mostrado na Tabela I, as propriedades poliméricas dos Exemplos 3 e 4 são bastante semelhantes.

Tabela I. Comparação da propriedade polimérica para os Exemplos 3-4.

Exemplo	Tipo de catalisador	MI	HLMI	Densidade	PDI
3	Híbrido	0,17	25,4	0,928	10,3
4	Cromo	0,18	28	0,925	12

A FIG. 1 compara a distribuição de peso molecular do polímero do Exemplo 3, produzida utilizando-se o metalloceno híbrido MET 1, com a do Exemplo 4, um polímero comercialmente disponível produzido utilizando-se um catalisador de cromo. Os perfis de distribuição de peso molecular do Exemplo 3 e Exemplo 4 são bastante

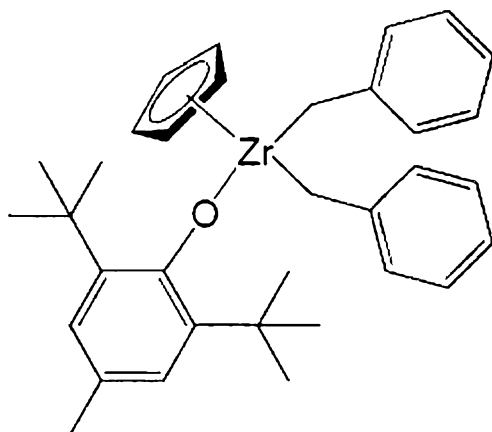
semelhantes. O Exemplo 3, entretanto, tem menos da fração de baixo peso molecular, o que pode contribuir para a formação de fumaça durante o processamento e para a formação de cera na linha de transporte do que o polímero catalisado por cromo do Exemplo 4.

Os catalisadores de metalloceno híbrido da presente invenção permitem a produção de um polímero com propriedades similares às do Exemplo 4 sem usar um sistema catalisador baseado em cromo.

10 EXEMPLOS 5-7

Comparação de polímeros feitos usando metalloceno híbrido MET 2 e A-S2 com e sem pré-colocação em contato, com copolímeros LLDPE comerciais

O composto metalloceno híbrido usado nos Exemplos 5-6, abreviado como "MET 2," tem a seguinte estrutura:



O composto de metalloceno híbrido MET 2 dos Exemplos 5-6 pode ser preparado de acordo com qualquer método adequado. Uma de tais técnicas de síntese reage o tricloreto de ciclopentadienilzircônio com três equivalentes de cloreto de cloreto de benzilmagnésio, seguido de uma reação com um equivalente de 2,6-di-tert-butyl-4-metilfenol. A reação empregando o reagente Grignard é geralmente realizada a uma temperatura baixa. O

intermediário tribenzil pode ser isolado à temperatura ambiente e armazenado a 0°C por longos períodos de tempo sem decomposição significativa. Alternativamente, o intermediário tribenzil pode ser usado no local para
5 preparar compostos de metalloceno híbridos (por exemplo, MET 2 e compostos similares) em uma reação de 1 recipiente.

No Exemplo 5, o reator foi carregado com 3,5 mg de MET 2 (metalloceno híbrido), 100 mg of A-S2 (alumina sulfatada), 0,5 mL de TEA (triethylalumínio) 1M , 40 mL de 1-hexeno e 2
10 litros de isobutano. Após uma hora de polimerização a 90°C e pressão de etileno de 450 psig, a reação foi paralisada e 213 g de polímero foram retirados do reator. O polímero do Exemplo 5 tinha um índice de fusão de 0,35, um índice de fusão de carga alta de 32,2, uma densidade de 0,9283 e uma
15 polidispersidade de 15.

O Exemplo 6 foi conduzido da mesma maneira do Exemplo 5, exceto pelo fato de que o metalloceno híbrido (MET 2), o suporte de ativador de alumina sulfatada (A-S2) e o 1-hexeno foram pré-contatados antes de serem introduzidos no
20 reator. Para o Exemplo 6, o MET 2, A-S2 e 1-hexeno foram transformados em pasta em um frasco contendo 20 mL de n-heptano por 1 hora antes de serem introduzidos no reator e posterior colocação em contato com etileno e co-catalisador TEA. 185 g de polímero foram obtidos a partir da
25 polimerização do Exemplo 6.

A FIG. 2 compara as distribuições de peso molecular dos polímeros dos Exemplo 5-6 e ilustra o impacto da pré-colocação em contato (o metalloceno híbrido, o suporte de ativador e uma olefina) sobre a distribuição do peso
30 molecular. A pré-colocação em contato como no Exemplo 6

resultou em um polímero com menos da fração de baixo peso molecular e mais da fração de alto peso molecular. Consequentemente, a distribuição de peso molecular pode ser modificada pela alteração da ordem na qual os componentes do sistema catalisador são combinados em conjunto e pela pré-colocação em contato com uma olefina.

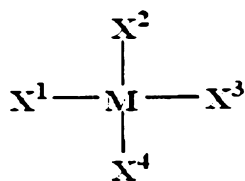
A FIG. 3 compara as propriedades reológicas dos polímeros dos Exemplos 4-7. O Exemplo Comparativo 4 era uma amostra de uma resina de copolímero LLDPE produzida utilizando-se um sistema de catalisador de cromo. Os Exemplo 5-6 foram produzidos utilizando-se um metalloceno híbrido da presente invenção. O Exemplo Comparativo 7 era uma amostra de um copolímero LLDPE produzido utilizando um sistema catalisador de metalloceno, comercialmente disponível a partir da Chevron Phillips Chemical Company. Esta resina de LLDPE tem um índice de fusão de 1,4, uma densidade de 0,916 e um PDI de 2,3. Como ilustrado na FIG. 3, os polímeros dos Exemplos 5-6 apresentavam comportamento de cisalhamento similar ao da resina derivada de cromo do Exemplo Comparativo 4. Isto é, os Exemplos 5-6 têm alta viscosidade de fusão a baixas taxas de cisalhamento e baixa viscosidade de fusão a altas taxas de cisalhamento. A FIG. 3 também demonstra a diferença nas propriedades reológicas dos polímeros do Exemplo 5 e Exemplo 6, devido à etapa de pré-colocação em contato discutida acima.

EXEMPLOS 8-12

Comparação de polímeros feitos utilizando-se metalloceno híbridos tendo a fórmula (I) e A-S2 e o efeito da pré-colocação em contato

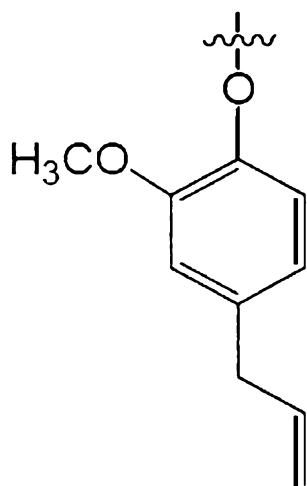
Os metalloceno híbridos usados nos Exemplos 8-12 tinham

a fórmula (I):

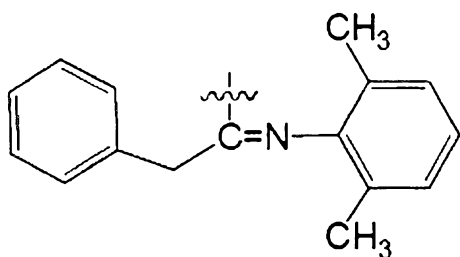


(I);

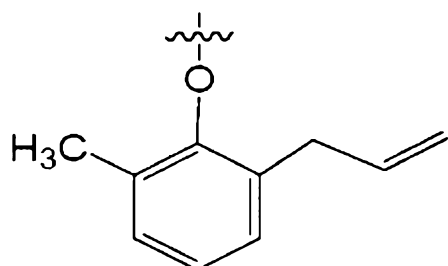
onde M era Zr, X¹ e X² eram benzil, X³ era um Indenil não substituído e X⁴ era:



para os Exemplos 8 e 11;



para o Exemplo 9; e



para os Exemplos 10 e 12.

Estes metalloceno híbridos podem ser preparados de acordo com qualquer método adequado. Uma de tais técnicas de síntese reage o tricloreto de Indenilzircônio com três

equivalentes de cloreto de benzilmagnésio, seguido de uma reação de um equivalente de um aril álcool ou imina, respectivamente, dependendo do composto de exemplo sendo preparado. A reação empregando o reagente de Grignard é
5 geralmente realizada a uma baixa temperatura. O intermediário tribenzil pode ser isolado à temperatura ambiente e armazenado a 0°C por longos períodos de tempo sem decomposição significativa. Alternativamente, o intermediário tribenzil pode ser usado no local para
10 preparar compostos de metalloceno híbridos (por exemplo, compostos usados nos Exemplos 8-12 e compostos similares) em uma reação de 1 recipiente.

Para cada um dos Exemplos 8-12, o reator foi carregado com 3,5 mg do respectivo metalloceno híbrido, 100 mg de A-S2
15 (alumina sulfatada), 0,5 mL de TEA 1M, 40 mL de 1-hexeno e 2 litros de isobutano. As execuções de polimerização foram realizadas por uma hora a 90°C e 450 psig de pressão de etileno. Para os exemplos 8-10, o respectivo metalloceno híbrido, A-S2 e 1-hexeno foram pré-colocados em contato da
20 maneira descrita no Exemplo 6. Os Exemplos 11-12 não utilizaram pré-colocação em contato.

A Tabela II resume as propriedades poliméricas dos Exemplos 8-12. A coluna "g PE" indica a quantidade de copolímero produzida, em gramas, a partir da polimerização
25 de uma hora a 90°C e 450 psig de pressão de etileno. A FIG. 4 compara as distribuições de peso molecular dos polímeros dos Exemplos 8-12 e ilustra o impacto da pré-colocação em contato (o metalloceno híbrido, o suporte de ativador e uma olefina) sobre a distribuição do peso molecular. Como
30 demonstrado na Tabela II e na FIG. 4, a seleção do ligante

X⁴ não tem, por si só, um efeito dramático sobre a distribuição do peso molecular. Os Exemplos 11-12, sem pré-colocação em contato, produziram distribuições de peso molecular bastante estreitas. Apesar de não desejar uma
 5 limitação pela teoria, acredita-se que isto possa ter resultado do uso do grupo Indenil ao invés do grupo ciclopentadienil no composto de metaloceno híbrido. A pré-colocação em contato, como nos Exemplos 8-10, produziu distribuições de peso molecular mais amplas do que as dos
 10 Exemplos 11-12, nos quais os componentes catalisadores não foram pré-contatados.

Tabela II. Comparação de propriedade polimérica para os Exemplos 8-12

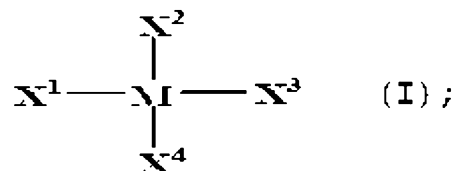
Exemplo	Pré-colocação em contato	g PE	Mw	Mn	PDI
8	Sim	176	108.000	15.200	7,1
9	Sim	153	125.000	16.300	7,6
10	Sim	176	108.000	15.500	7,0
11	Não	169	119.000	24.700	4,8
12	Não	208	117.000	27.100	4,3

20 O escopo de proteção não é limitado pela descrição estabelecida acima, mas é limitado apenas pelas reivindicações abaixo, este escopo incluindo todos os equivalentes do assunto das reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição catalisadora **caracterizada** pelo fato de que compreende um produto de contato de um composto de metalloceno híbrido e um ativador,

5 onde o composto metalloceno híbrido tem a fórmula:



onde:

10 M é Zr, Hf ou Ti;

X¹ e X² são independentemente a haleto ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos;

X³ é um grupo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil substituído ou não substituído, quaisquer substituintes em X³ sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos;

X⁴ é -O-R^A, -NH-R^A, -PH-R^A, -S-R^A ou -CR^B=NR^C,

20 onde:

R^A é um grupo aril substituído com um substituinte alquenil, quaisquer substituintes em R^A exceto o substituinte alquenil sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alquil, alquenil ou alcoxi substituído ou não substituído; e

R^B e R^C sendo independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alifático, aromático ou cíclico substituído ou não substituído, ou uma combinação dos mesmos; e

em que o ativador é um suporte de ativador
30 compreendendo um óxido sólido tratado com um ânion de

retirada de elétrons, em que:

o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstos, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, quaisquer óxidos
5 misturados dos mesmos ou misturas destes; e

o ânion de retirada de elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato ou qualquer combinação dos mesmos.

2. Composição catalisadora, de acordo com a
10 reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que X^1 e X^2 são independentemente um grupo metil, um grupo fenil, um grupo benzil ou um haleto.

3. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada
15 substituinte em X^3 é independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo n-butil, um grupo t-butil ou a grupo hexil.

4. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o
20 substituinte alquênico em R^A é um etenil, um propenil ou um butenil.

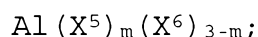
5. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada substituinte em R^A exceto o substituinte alquênico é
25 independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo n-butil, um grupo t-butil, um grupo metoxi, um grupo etoxi, um grupo propóxi ou um grupo butoxi.

6. Composição catalisadora, de acordo com a
30 reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que X^4 é $-O-R^A$.

7. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que R^B e R^C são independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo metil, um grupo etil, um grupo propil, um grupo n-butil, um grupo t-butil, um grupo fenil, um grupo benzil, um grupo tolil ou um grupo xilil.

8. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o suporte de ativador compreende também um metal ou um íon metálico e onde o metal ou íon metálico é zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio ou qualquer combinação dos mesmos.

9. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que compreende adicionalmente um composto de organoalumínio tendo a fórmula:



onde:

X^5 é um hidrocarbíl;

X^6 é um alcóxido ou um arilóxido, um haleto ou um hidreto; e

m é de 1 a 3, inclusive.

10. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizada** pelo fato de que o composto de organoalumínio é trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, dietilalumínio etóxido, tri-n-butilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, triisobutilalumínio, cloreto de dietilalumínio ou qualquer combinação destes.

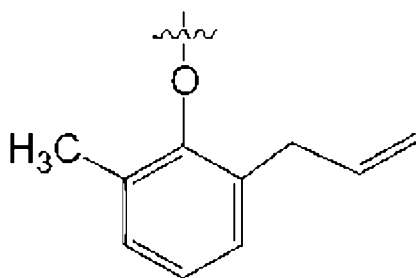
11. Composição catalisadora, de acordo com qualquer

uma das reivindicações 1 a 10, em que o composto metalloceno híbrido é:

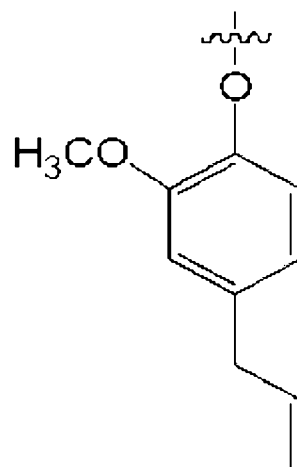
Indenil (X^4)Zr(CH₂Fenil)₂; onde X^4 é

5

10

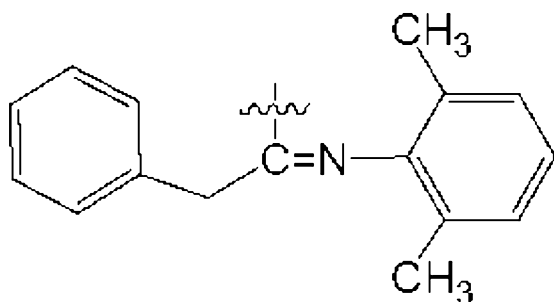


;



;ou

15



.

20

25

12. Processo de polimerização de olefina **caracterizado** pelo fato de que compreende a colocação em contato da composição catalisadora como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, com um monômero de olefina e opcionalmente um comonômero de olefina sob condições de polimerização para produzir um polímero ou copolímero.

30

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que a composição catalisadora e o monômero de olefina são colocados em contato em um reator de fase gasosa, um reator de pasta de circuito ou um reator

de tanque misturado.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que o monômero de olefina compreende etileno, propileno ou estireno.

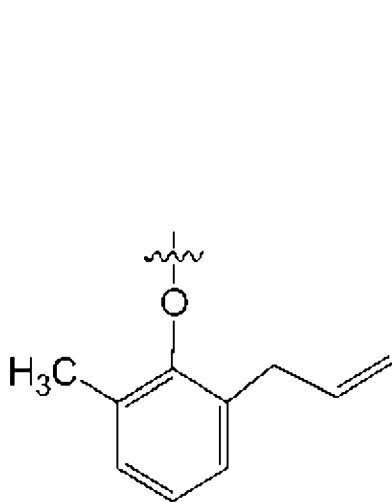
5 15. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que o comonômero de olefina é 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno,
10 1-octeno ou estireno.

16. Composto **caracterizado** pelo fato de que tem a fórmula:

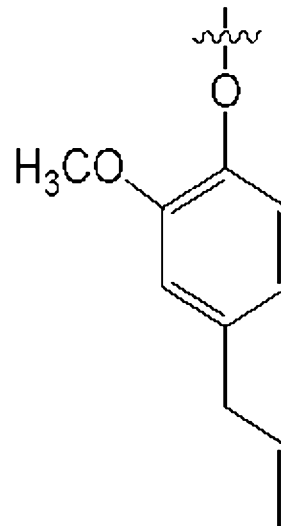
Indenil(X⁴)Zr(CH₂Fenil)₂; onde X⁴ é

15

20

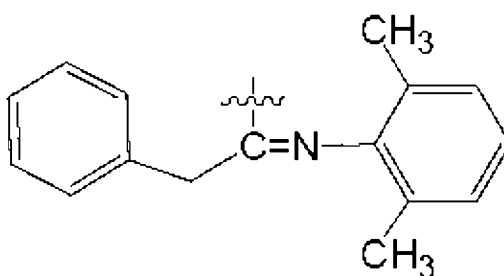


;



;ou

25



30

FIG.1

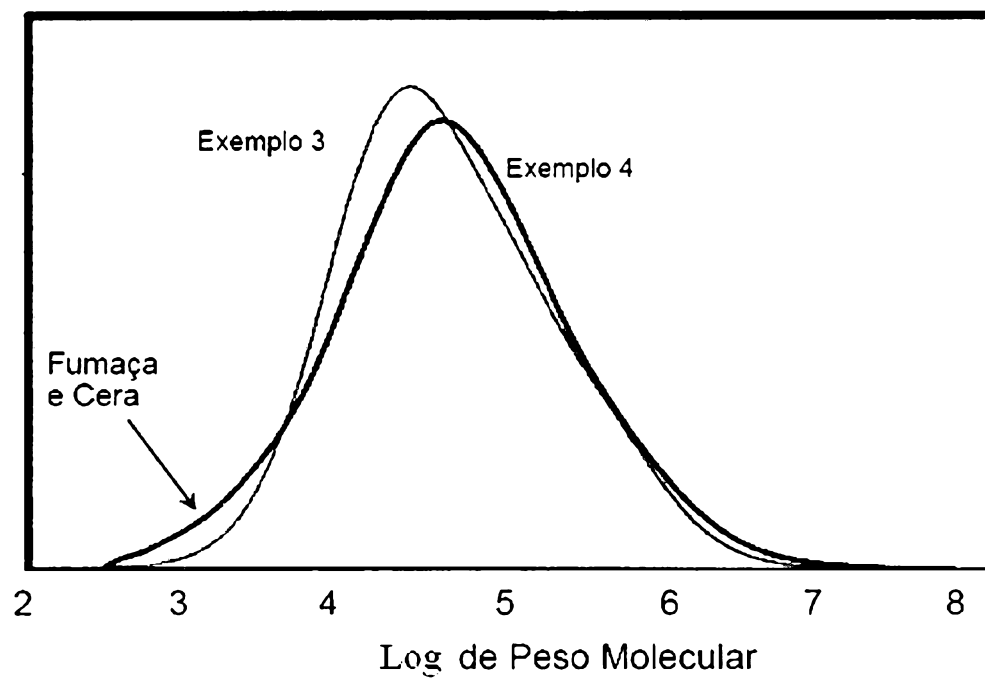


FIG. 2

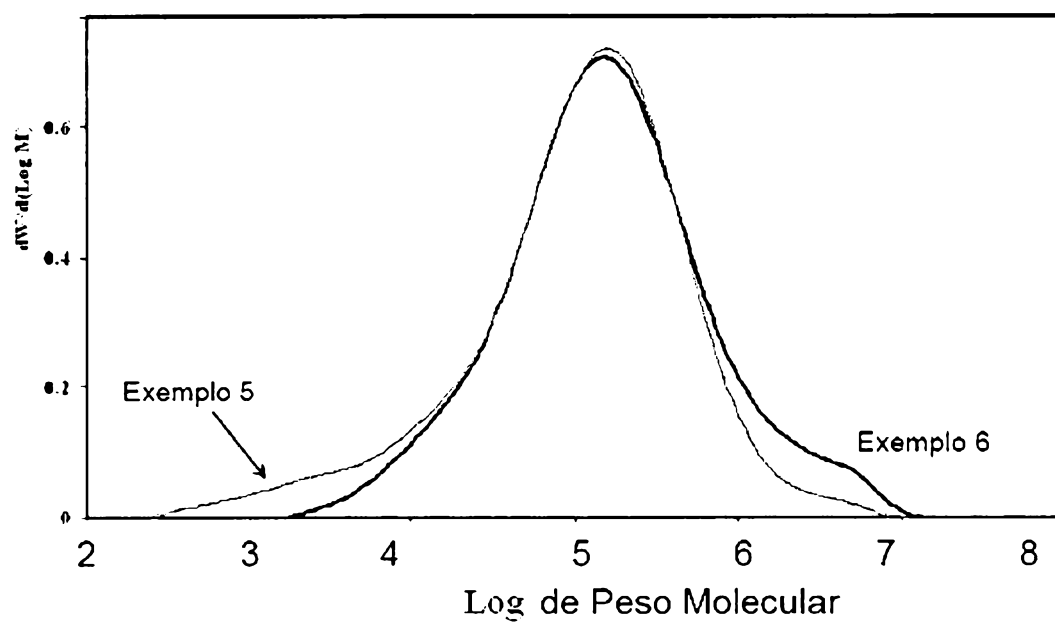


FIG. 3

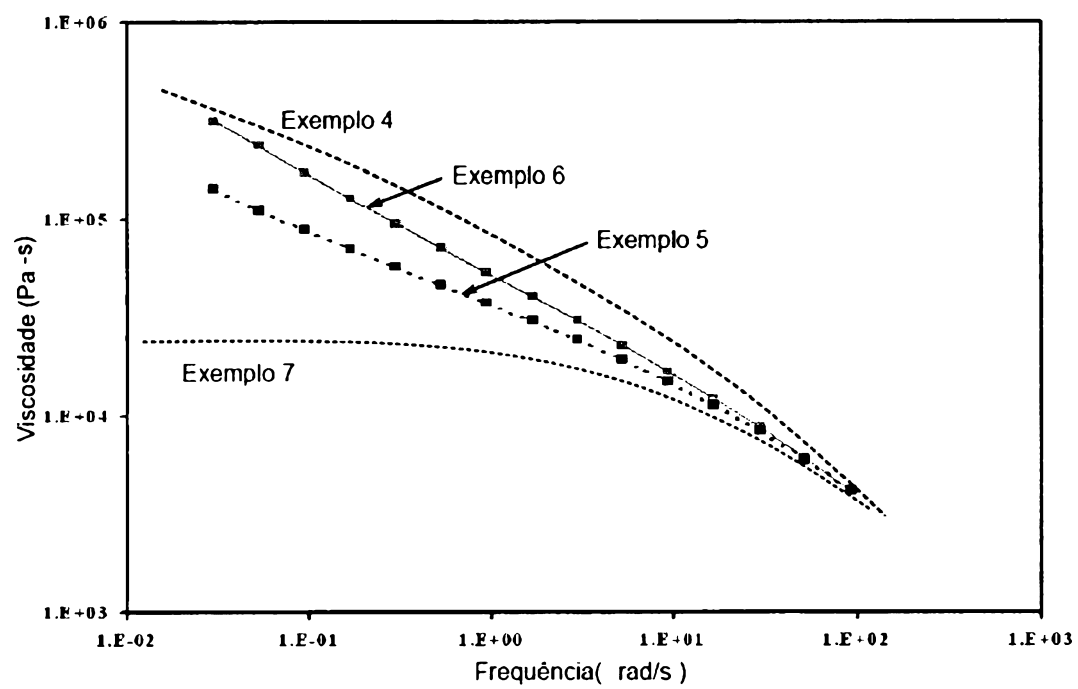


FIG. 4

