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

(11) PI 0507760-5 B1

(22) Data do Depósito: 20/01/2005

(45) Data de Concessão: 13/10/2021

(54) Título: MÉTODO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

(51) Int.Cl.: C08F 4/60; C08F 4/602; C08F 4/606.

(30) Prioridade Unionista: 17/02/2004 US 10/780,522.

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

(72) Inventor(es): NATARAJAN MURUGANANDAM; KERSTEN ANNE TERRY; MICHAEL D. AWE; JOHN H. OSKAM.

(86) Pedido PCT: PCT US2005001708 de 20/01/2005

(87) Publicação PCT: WO 2005/082947 de 09/09/2005

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/08/2006

(57) Resumo: "SUSPENSÕES CATALÍTICAS PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, MÉTODO PARA PREPARAR UM CATALISADOR EMÉTODO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS". A presente refere-se a fornecidos um método para preparar um caralisador secado por atomização eum sistema catalítico secado por atomização de pouca espumação e baixa viscosidade para polimerização de olefinas. Em um aspecto, o método inclui preparar um sistema catalítico compreendendo um ou mais componentes selecionados do grupo que consiste em metalocenos, não-metalocenos a ativadores, adicionar óleo mineral ao sistema catalítico para formar uma suspensão, e adicionar um ou mais alcanos líquidos tendo três ou mais átomos de carbono à suspensão em uma quantidade suficiente para reduzir a espumação e a viscosidade da suspensão. Em um aspecto, o sistema catalítico inclui um ou mais catalisadores selecionados do grupo que consiste em metalocenos, não-metalocenos e uma combinação dos mesmos, onde o sistema catalítico é secado por atomização. O sistema inclui ainda óleo mineral para formar uma suspensão compreendendo o sistema catalítico, e um ou mais alcanos líquidos tendo três ou mais átomos de carbono em uma quantidade suficiente para reduzir a espumação e a viscosidade da suspensão.

“MÉTODO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS”

Antecedentes da Invenção

Campo da Invenção

[0001] As modalidades da presente invenção referem-se de um modo geral a uma suspensão catalítica secada por atomização. Mais particularmente, as modalidades da presente invenção referem-se a uma suspensão catalítica secada por atomização para polimerização de olefina em fase gasosa.

Descrição da Técnica Relacionada

[0002] Inúmeras metodologias usadas para distribuir catalisadores para reatores requerem que o catalisador seja suportado por um veículo inerte tal como sílica. Verifica-se com frequência que impregnar um catalisador sobre um suporte causa uma redução significativa na atividade do catalisador. Além disso, partículas grandes (> 25 micrometros) do material de suporte são frequentemente encontradas no produto polimérico acabado. Estas partículas podem afetar negativamente as propriedades do polímero. Isto foi observado em aplicações de filme onde partículas de sílica não explodidas aparecem como defeitos ou géis.

[0003] Técnicas de secagem por atomização vêm sendo empregadas como uma alternativa para partículas suportadas. Depois de um catalisador ser secado por atomização, o catalisador secado por atomização é adicionado a um diluente para formar uma suspensão catalítica que é bombeada para um reator de polimerização. É desejável uma alta concentração de sólidos na suspensão catalítica para reduzir a quantidade de suspensão. Uma redução na quantidade de suspensão reduz as despesas de transporte. Uma redução na quantidade de suspensão também reduz a quantidade de diluente que deve ser

isolada no final e descartada ou reciclada. Este processo de separação é conveniente e pode aumentar bastante o custo de capital.

[0004] No entanto, uma alta concentração de sólidos tipicamente aumenta a viscosidade da suspensão. Uma alta concentração de sólidos também aumenta a quantidade de espuma que é tipicamente gerada pelo resfriamento do gás durante a formação dos catalisadores secados por atomização. Alta viscosidade e espumação da suspensão geralmente causam problemas de manuseio, problemas de armazenagem bem como problemas de injeção no reator.

[0005] É, portanto necessária uma suspensão catalítica secada por atomização que tenha um teor de sólidos aumentado, uma viscosidade baixa e uma quantidade limitada de espuma.

Sumário da Invenção

[0006] São fornecidos um método para preparar um catalisador secado por atomização e um sistema catalítico secado por atomização de baixa viscosidade e pouca espuma para polimerização de olefinas. Em um aspecto, o método inclui preparar um sistema catalítico compreendendo um ou mais componentes selecionados do grupo que consiste em metalocenos, não-metalocenos e ativadores, adicionar óleo mineral ao sistema catalítico para formar uma suspensão, e adicionar um ou mais alcanos líquidos tendo três ou mais átomos de carbono à suspensão em uma quantidade suficiente para reduzir a espumação e a viscosidade da suspensão. Em um aspecto, o sistema catalítico inclui um ou mais catalisadores selecionados do grupo que consiste em metalocenos, não-metalocenos e uma combinação dos mesmos, onde o sistema catalítico é secado por atomização. O sistema catalítico

inclui ainda um óleo mineral para formar uma suspensão compreendendo o sistema catalítico, e um ou mais alcanos líquidos tendo três ou mais átomos de carbono em uma quantidade suficiente para reduzir a espumação e a viscosidade da suspensão.

[0007] Além disso, é fornecido um método para a polimerização de olefinas. Em um aspecto, o método compreende preparar um sistema catalítico útil para polimerização de olefinas, adicionar óleo mineral ao sistema catalítico para formar uma suspensão, adicionar um ou mais alcanos líquidos tendo três ou mais átomos de carbono à suspensão em uma quantidade suficiente para reduzir a espumação e a viscosidade da suspensão, e transferir a suspensão para um reator de fase gasosa.

Breve Descrição dos Desenhos

[0008] Para que os aspectos da presente invenção mencionados acima possam ser entendidos em detalhes, uma descrição mais específica da invenção, rapidamente resumida acima, pode ser obtida fazendo-se referência a modalidades, algumas das quais estão ilustradas nos desenhos anexos. Deve-se observar, no entanto, que os desenhos anexos ilustram apenas modalidades típicas desta invenção e não devem portanto ser considerados limitativos de seu escopo, pois a invenção pode admitir outras modalidades igualmente eficazes.

[0009] A figura 1 é uma representação esquemática de um aparelho de secagem por atomização exemplificativo adequado para formar o catalisador secado por atomização de acordo com as modalidades descritas nesta invenção.

Descrição Detalhada da Modalidade Preferida

[00010] São fornecidos uma suspensão catalítica secada por

atomização e um método para distribuir a suspensão para um reator de polimerização. Em um aspecto, a suspensão catalítica secada por atomização inclui óleo mineral, pelo menos um sistema catalítico, e um ou mais alcanos líquidos tendo de três a doze átomos de carbono. Foi surpreendentemente descoberto que um ou mais alcanos líquidos reduzem a viscosidade da suspensão em pelo menos 30 por cento, e também reduzem a espumação. Espumação é tipicamente resultado de gás desprendido formado por uma reação de componentes voláteis e impurezas na suspensão catalítica, com o que este gás desprendido forma uma espuma devido à tensão superficial da suspensão oleosa.

[00011] A concentração dos componentes na suspensão é controlada para reduzir a viscosidade da suspensão e para reduzir a quantidade de espuma. Em um aspecto, a suspensão catalítica secada por atomização contém até 20 por cento em peso do um ou mais alcanos líquidos. Em um outro aspecto, a suspensão contém até 15 por cento em peso do um ou mais alcanos líquidos. Em ainda um outro aspecto, a suspensão contém até 10 por cento em peso do um ou mais alcanos líquidos. De preferência, a suspensão contém entre cerca de 2 por cento em peso e 15 por cento em peso do um ou mais alcanos líquidos. Mais preferivelmente, a suspensão contém entre cerca de 2 por cento em peso e 10 por cento em peso do um ou mais alcanos líquidos.

[00012] A concentração dos componentes na suspensão também é controlada para maximizar a quantidade do sistema catalítico na suspensão. Devido à presença do alcano líquido, a suspensão pode conter até 50 por cento em peso do sistema catalítico. Em um aspecto, a suspensão contém pelo menos 10

por cento em peso do sistema catalítico. Em um outro aspecto, a suspensão contém pelo menos 15 por cento em peso do sistema catalítico. Em ainda um outro aspecto, a suspensão contém pelo menos 20 por cento em peso do sistema catalítico. De preferência, a suspensão contém de 5 por cento em peso a cerca de 35 por cento em peso do sistema catalítico. Mais preferivelmente, a suspensão contém de 10 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso do sistema catalítico ou de 15 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso do sistema catalítico.

[00013] O um ou mais alcanos líquidos são de preferência líquidos em condições de polimerização e relativamente inertes. Alcanos líquidos exemplificativos incluem, porém sem limitação, isopentano, hexano e heptano. De preferência, o alcano líquido é hexano.

[00014] A suspensão catalítica secada por atomização de preferência tem uma viscosidade de 300 a 1500 centipoise (cP), tal como de 300 a 400 centipoise (cP) a 25°C. Em um aspecto, a suspensão catalítica secada por atomização tem uma viscosidade de 300 a 1000 cP a 25°C. Em um outro aspecto, a suspensão catalítica secada por atomização tem uma viscosidade de 300 a 500 cP a 25°C. Em ainda um outro aspecto, a suspensão catalítica secada por atomização tem uma viscosidade de 300 a 400 cP a 25°C.

[00015] A suspensão catalítica secada por atomização pode ser utilizada junto com qualquer catalisador de polimerização adequado. Catalisadores de polimerização exemplificativos incluem, porém sem limitação, metalocenos, compostos contendo o grupo 15, composições de metal de transição de fenóxido, complexos de imido de metal do grupo 5 ou 6, compostos de

bis(arilamido) grupo 4 ligados por ponte, derivados dos mesmos, e combinações dos mesmos.

[00016] O termo "sistema catalítico" pode incluir qualquer número de catalisadores em qualquer combinação aqui descrita, bem como qualquer ativador em qualquer combinação aqui descrita. O termo "catalisador" é usado alternadamente com o termo "componente catalítico", e inclui qualquer composto ou componente, ou combinação de compostos ou componentes, que seja capaz de aumentar a velocidade de uma reação química, tal como da polimerização ou oligomerização de uma ou mais olefinas. Conforme aqui usado, com referência a "grupos" da Tabela Periódica dos Elementos, usa-se o "novo" sistema de numeração para grupos da Tabela Periódica usado no CRC Handbook of Chemistry and Physics (David R. Lide ed., CRC Press 81st ed. 2000).

[00017] Em um aspecto, o sistema catalítico é um sistema catalítico misto de pelo menos um componente catalítico do tipo metaloceno e pelo menos um componente do tipo não-metaloceno. O sistema catalítico misto pode ser descrito como uma composição catalítica bimetálica ou como uma composição multicatalítica. Conforme aqui usado, os termos "composição catalítica bimetálica" e "catalisador bimetálico" incluem qualquer composição, mistura ou sistema que inclua dois ou mais componentes catalíticos diferentes, cada um tendo um grupo metálico diferente. Os termos "composição multicatalítica" e "multicatalisador" inclui qualquer composição, mistura ou sistema que inclua dois ou mais componentes catalíticos diferentes independente dos metais. Portanto, os termos "composição catalítica bimetálica", "catalisador bimetálico", "composição multicatalítica" e

"multicatalisador" serão coletivamente denominados "sistema catalítico misto", a menos que de outra forma especificado.

Componente do tipo não-metaloceno

[00018] Componentes do tipo não-metaloceno exemplificativos incluem, porém sem limitação, um catalisador contendo o grupo 15. "Catalisadores contendo o grupo 15", conforme aqui usado, incluem complexos de metal do grupo 3 ao grupo 12, onde o metal tem 2 a 4 coordenadas e a porção ou porções coordenantes incluem pelo menos dois átomos do grupo 15, e até quatro átomos do grupo 15. Em uma modalidade, o catalisador contendo o grupo 15 é um complexo de um metal do grupo 4 e de um a quatro ligantes de modo que o metal do grupo 4 tem pelo menos 2 coordenadas e a porção ou porções coordenantes incluem pelo menos dois nitrogênios.

[00019] Em uma modalidade, o catalisador contendo o grupo 15 pode incluir, porém sem limitação, complexos de imino-fenol do grupo 4, complexo de bis(amida) do grupo 4 e complexos de piridil-amida do grupo 4 que são ativos para polimerização de olefinas em qualquer extensão. Em uma outra modalidade, o catalisador contendo o grupo 15 pode ser descrito pela fórmula (I) a seguir:

$$\alpha_a\beta_b\gamma_gMX_n \qquad (I)$$

[00020] Cada X é independentemente selecionado de íons de halogênio, hidretos, C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alcóxis, C_6 a C_{16} arilóxis, C_7 a C_{18} alquilarilóxis, C_1 a C_{12} fluoralquilas, C_6 a C_{12} fluorarilas, C_1 a C_{12} hidrocarbonetos contendo heteroátomos, C_6 a C_{16} arilóxis halogenados, e derivados substituídos dos mesmos.

[00021] M é selecionado de átomos do grupo 3 ao grupo 12 em

uma modalidade; e selecionados de átomos do grupo 3 ao grupo 10 em uma modalidade mais particular; e selecionados de átomos do grupo 3 ao grupo 6 em uma modalidade ainda mais particular; e selecionados de Ni, Cr, Ti, Zr e Hf em uma modalidade ainda mais particular; e selecionados de Zr e Hf em ainda uma modalidade mais particular.

[00022] Cada β e γ são grupos que compreendem cada um pelo menos um átomo do grupo 14 ao grupo 16; e β (quando presente) e γ são grupos ligados a M por meio de 2 a 6 átomos do grupo 14 ao grupo 16, pelo menos dois átomos sendo átomos contendo o grupo 15.

[00023] Mais particularmente, β e γ são grupos selecionados de alquilas, arilas, alquilarilas e hidrocarbonetos heterocíclicos contendo o grupo 14 e o grupo 15, e combinações quimicamente ligadas dos mesmos em uma modalidade; e selecionados de C_1 a C_{10} alquilas, C_6 a C_{12} arilas, C_6 a C_{18} alquilarilas e C_4 a C_{12} hidrocarbonetos heterocíclicos contendo o grupo 14 e o grupo 15, e combinações quimicamente ligadas dos mesmos em uma modalidade mais particular; e selecionados de C_1 a C_{10} alquilaminas, C_1 a C_{10} alcóxis, C_6 a C_{20} alquilarilaminas, C_6 a C_{18} alquilarilóxis e C_4 a C_{12} hidrocarbonetos heterocíclicos contendo nitrogênio, e hidrocarbonetos heterocíclicos contendo nitrogênio substituídos por C_4 a C_{12} alquila e combinações quimicamente ligadas dos mesmos em ainda uma modalidade mais particular; e selecionados de anilinilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, indolilas, grupos C_1 a C_6 alquila substituídos selecionados de anilinilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, indolilas; grupos C_1 a C_6 alquilamina

substituídos selecionados de anilinilas substituídas por amina, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, indolilas, anilinilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas e indolilas; grupos hidróxi substituídos selecionados de anilinilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas e indolilas; fenilaminas metila, e combinações quimicamente ligadas dos mesmos em ainda uma modalidade mais específica.

[00024] Cada α é uma porção de ligação (ou "ponte") que, quando presente, forma uma ligação química para cada um de β e γ ou dois γs, formando assim um ligante "$\gamma\alpha\gamma$" ou "$\gamma\alpha\beta$" ligado a M; α também pode compreender um átomo do grupo 14 ao grupo 16 em uma modalidade; e mais particularmente, α é um grupo de ponte divalente selecionado de alquilenos, arilenos, alquenilenos, arilenos heterocíclicos, alquilarilenos, alquilenos contendo heteroátomos, alquenilenos contendo heteroátomo e hidrocarbonilenos heterocíclicos em uma modalidade; e selecionados de C_1 a C_{10} alquilenos, C_2 a C_{10} alquenilenos, C_6 a C_{12} arilenos, C_1 a C_{10} éteres divalentes, C_6 a C_{12} arilenos contendo O ou N, C_2 a C_{10} alquilenoaminas, C_6 a C_{12} arilenoaminas, e derivados substituídos dos mesmos em ainda uma modalidade mais particular;

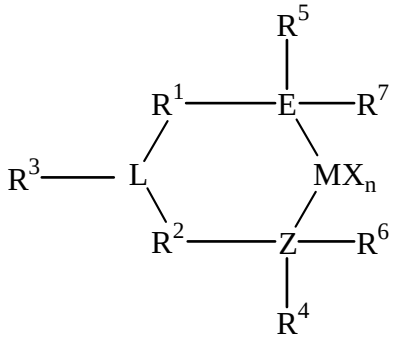
- a é um inteiro de 0 a 2; a é 0 ou 1 em uma modalidade mais particular; e a é 1 em ainda uma modalidade mais particular;
- b é um inteiro de 0 a 2; g é um inteiro de 1 a 2; onde em uma modalidade, a é 1, b é 0 e g é 2; e
- n é um inteiro de 0 a 4 em uma modalidade; e um inteiro de 1 a 3 em uma modalidade mais particular; e um inteiro de 2 a

3 em ainda uma modalidade mais particular.

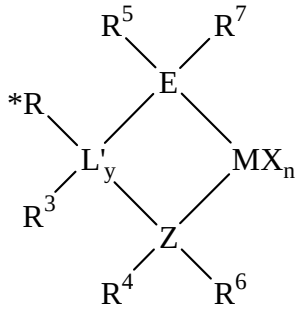
[00025] Conforme aqui usado, "combinações quimicamente ligadas dos mesmos" significa que grupos adjacentes (grupos β e γ) podem formar uma ligação química entre eles. Em uma modalidade, os grupos β e γ são quimicamente ligados por meio de um ou mais grupos α entre eles.

[00026] Conforme aqui usado, os termos "alquilenoaminas" e "arilenoaminas" descrevem alquilaminas e arilaminas (respectivamente) que são deficientes em dois hidrogênios, formando assim ligações químicas com dois grupos γ adjacentes ou com grupos β e γ adjacentes. Assim, um exemplo de uma alquilenoamina é $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$, e um exemplo de um hidrocarbileno heterocíclico ou arilenoamina é $-C_5H_3N-$ (piridina divalente). Uma "alquileno-arilamina" é um grupo tal como, por exemplo, $-CH_2CH_2(C_5H_3N)\ CH_2CH_2-$.

[00027] Em ainda uma outra modalidade, o catalisador contendo grupo 15 pode ser representado pelas estruturas (II) e (III):



(II)



(III)

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

- L é selecionado de átomos do grupo 15, átomos do grupo 16, hidrocarbilenos contendo grupo 15 e hidrocarbilenos contendo grupo 16 em uma modalidade; onde R^3 está ausente quando L é um átomo do grupo 16; em ainda uma modalidade mais particular, quando R^3 está ausente, L é selecionado de hidrocarbilenos heterocíclicos; e em ainda uma modalidade mais particular, L é selecionado de nitrogênio, fósforo, anilinilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, indolilas; grupos C_1 a C_6 alquila substituídos selecionados de anilinilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, e indolilas; grupos C_1 a C_6 alquilamina substituídos selecionados de anilinilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, indolilas; anilinilas substituídas por amina, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, e indolilas amina substituídas; grupos hidróxi substituídos selecionados de anilinilas, piridilas, quinolilas, pirrolilas, pirimidilas, purinilas, imidazilas, e indolilas; fenilaminas substituídas por metila, derivados substituídos dos mesmos e combinações quimicamente ligadas dos mesmos;

- L' é selecionado de átomos do grupo 15, átomos do grupo 16 e átomos do grupo 14 em uma modalidade; e selecionado de átomos do grupo 15 e do grupo 16 em uma modalidade mais particular; e é selecionado dos grupos definidos para L acima em ainda uma modalidade mais particular, onde "EZL" e "EZL'" podem ser chamados de "ligante", os ligantes EZL e EZL' compreendendo os grupos R* e R^1-R^7;
- L e L' podem formar ou não uma ligação com M;
- y é um inteiro variando de 0 a 2 (quando y é 0, o grupo L', *R e R^3 estão ausentes);
- M é selecionado de átomos do grupo 3 ao grupo 5, átomos do grupo 4 em uma modalidade mais particular, e selecionado de Zr e Hf em ainda uma modalidade mais particular;
- n é um inteiro variando de 1 a 4 em uma modalidade; n é um inteiro variando de 2 a 3 em uma modalidade mais particular;
- R^1 e R^2 são independentemente grupos de ponte divalentes selecionados de alquilenos, arilenos, alquilenos contendo heteroátomos, arilenos contendo heteroátomo, alquilenos substituídos, arilenos substituídos e alquilenos contendo heteroátomos substituídos, onde o heteroátomo é selecionado de silício, oxigênio, nitrogênio, germânio, fósforo, boro e enxofre em uma modalidade; selecionados de C_1 a C_{20} alquilenos, C_6 a C_{12} arilenos, C_1 a C_{20} alquilenos contendo heteroátomos e C_6 a C_{12} arilenos contendo heteroátomos em uma modalidade mais particular; e em ainda uma modalidade mais particular selecionados de $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(C_6H_5)_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-Si(CH_3)_2-$, $-Si(C_6H_5)_2-$, $-C_6H_{10}-$, $-C_6H_4-$, e derivados substituídos dos mesmos, as substituições incluindo C_1 a C_4 alquilas, fenila e radicais halogênio;
- R^3 está ausente em uma modalidade; é um grupo selecionado

de grupos hidrocarbila, radical hidrogênio, radicais halogênio e grupos contendo heteroátomos em uma modalidade mais particular; e selecionado de alquilas lineares, alquilas cíclicas e alquilas ramificadas tendo 1 a 20 átomos de carbono em ainda uma modalidade mais particular;

- *R está ausente em uma modalidade; é um grupo selecionado de radical hidrogênio, grupos contendo átomo do grupo 14, radicais halogênio e grupos contendo heteroátomos em ainda uma modalidade mais particular;

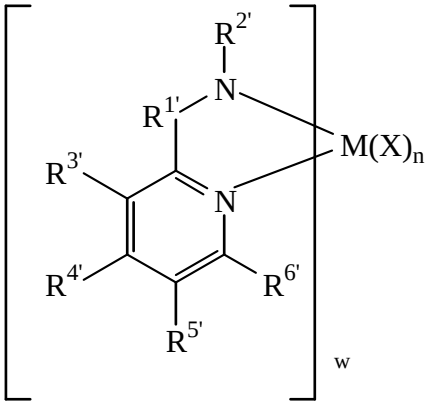
- R^4 e R^5 são independentemente grupos selecionados de alquilas, arilas, arilas substituídas, alquilas cíclicas, alquilas cíclicas substituídas, arilalquilas cíclicas, arilalquilas cíclicas substituídas e sistemas de vários anéis em uma modalidade, cada grupo tendo até 20 átomos de carbono, e entre 3 e 10 átomos de carbono em uma modalidade mais particular; selecionados de C_1 a C_{20} alquilas, C_1 a C_{20} arilas, C_1 a C_{20} arilalquilas, e grupos contendo heteroátomos (por exemplo PR_3, onde R é um grupo alquila) em ainda uma modalidade mais particular; e

- R^6 e R^7 independentemente estão ausentes em uma modalidade; são grupos selecionados de radicais hidrogênio, radicais halogênio, grupos contendo heteroátomos e hidrocarbilas em uma modalidade mais particular; selecionados de alquilas lineares, cíclicas e ramificadas tendo de 1 a 20 átomos de carbono em ainda uma modalidade mais particular;

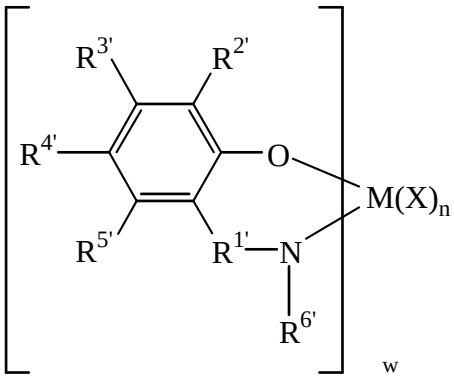
- R^1 e R^2 podem estar associados um ao outro, e/ou R^4 e R^5 podem estar associados um ao outro por meio de uma ligação química.

[00028] Descrito ainda mais particularmente, o catalisador contendo o grupo 15 pode ser descrito como as modalidades

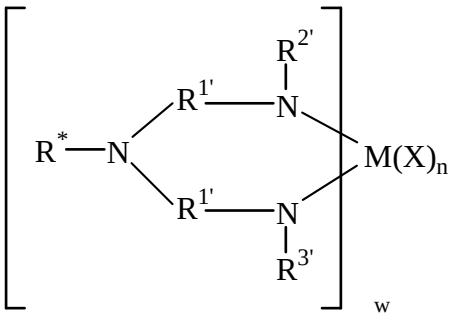
mostradas nas estruturas (IV), (V) e (VI) (onde "N" é nitrogênio):



(IV)



(V)



(VI)

[00029] A estrutura (IV) representa estruturas do tipo piridil-amida, a estrutura (V) representa estruturas do tipo imino-fenol, e a estrutura (VI) representa estruturas do tipo bis(amida);

- w é um inteiro de 1 a 3, e 1 ou 2 em uma modalidade mais particular, e 1 em ainda uma modalidade mais particular;

- M é um elemento do grupo 3 ao grupo 13, um elemento do grupo 3 ao grupo 6 em uma modalidade mais particular, e um elemento do grupo 4 em ainda uma modalidade mais particular; e

- n é um inteiro variando de 0 a 4, e de 1 a 3 em uma modalidade mais particular, e de 2 a 3 em ainda uma modalidade mais particular, e 2 em ainda uma modalidade mais particular.

[00030] Cada X é independentemente selecionado de íons de halogênio, hidretos, C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alcóxis, C_6 a C_{16} arilóxis, C_7 a C_{18} alquilarilóxis, C_1 a C_{12} fluoralquilas, C_6 a C_{12} fluorarilas, C_1 a C_{12} hidrocarbonetos contendo heteroátomo, C_6 a C_{16} arilóxis halogenados, e derivados substituídos dos mesmos.

[00031] Nas estruturas (IV), (V) e (VI), R^{1}' é selecionado de hidrocarbilenos e hidrocarbilenos contendo heteroátomos em uma modalidade, e selecionados de -SiR_2-, alquilenos, arilenos, alquenilenos e alquilenos substituídos, alquenilenos substituídos e arilenos substituídos em uma outra modalidade, e selecionados de-SiR_2-, C_1 a C_6 alquilenos, C_6 a C_{12} arilenos, C_1 a C_6 alquilenos substituídos e C_6 a C_{12} arilenos substituídos em uma outra modalidade.

[00032] R é selecionado de C_1 a C_6 alquilas e C_6 a C_{12} arilas; e R^{2}', R^{3}', R^{4}', R^{5}', R^{6}' e R^{*} são independentemente selecionados de hidreto, C_1 a C_{10} alquilas, C_6 a C_{12} arilas, C_6 a C_{18} alquilarilas, C_4 a C_{12} hidrocarbilas heterocíclicas, C_1 a C_{10} alquilas substituídas, C_6 a C_{12} arilas substituídas, C_6 a C_{18} alquilarilas substituídas, e C_4 a C_{12} hidrocarbilas heterocíclicas substituídas e combinações quimicamente

ligadas dos mesmos em uma modalidade.

[00033] R* está ausente em uma modalidade particular; e em uma outra modalidade, R*-N representa um grupo ou anel contendo nitrogênio tal como um grupo piridila ou um grupo piridila substituída que é ligado por ponte pelos grupos R^{1}'. Em ainda uma outra modalidade, R*-N está ausente, e os grupos R^{1}' formam uma ligação química entre si.

[00034] Em uma modalidade das estruturas (IV), (V) e (VI), R^{1}' é selecionado de metileno, etileno, 1-propileno, 2-propileno, $-Si(CH_3)_2$, $-Si(fenila)_2$, -CH-, $-C(CH_3)$-, $-C(fenila)_2$-, -C(fenila)- (onde "-" representa duas ligações químicas), e similares.

[00035] Em uma modalidade particular da estrutura (V), R^{2}' e R^{4}' são selecionados de 2-metilfenila, 2-n-propilfenila, 2-isopropilfenila, 2-isobutilfenila, 2-terc-butilfenila, 2-fluorfenila, 2-clorofenila, 2-bromofenila, 2-metil-4-clorofenila, 2-n-propil-4-clorofenila, 2-isopropil-4-clorofenila, 2-isobutil-4-clorofenila, 2-terc-butil-4-clorofenila, 2-metil-4-fluorfenila, 2-n-propil-4-fluorfenila, 2-isopropil-4-fluorfenila, 2-isobutil-4-fluorfenila, 2-terc-butil-4-fluorfenila, 2-metil-4-bromofenila, 2-n-propil-4-bromofenila, 2-isopropil-4-bromofenila, 2-isobutil-4-bromofenila, 2-terc-butil-4-bromofenila e similares.

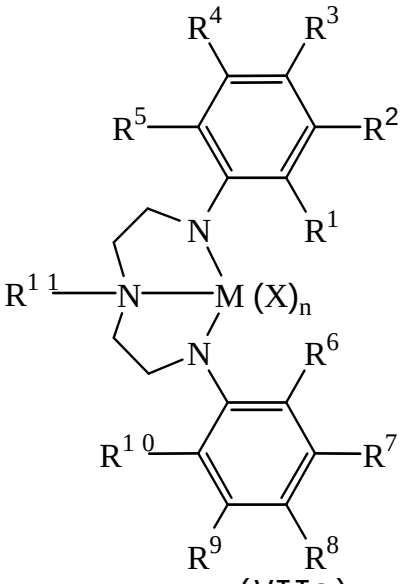
[00036] Em ainda uma outra modalidade particular das estruturas (IV) e (VI), R^{2}' e R^{3}' são selecionados de 2-metilfenila, 2-n-propilfenila, 2-isopropilfenila, 2-isobutilfenila, 2-terc-butilfenila, 2-fluorfenila, 2-clorofenila, 2-bromofenila, 4-metilfenila, 4-n-propilfenila, 4-isopropilfenila, 4-isobutilfenila, 4-terc-butilfenila, 4-fluorfenila, 4-clorofenila, 4-bromofenila, 6-metilfenila, 6-

n-propilfenila, 6-isopropilfenila, 6-isobutilfenila, 6-terc-butilfenila, 6-fluorfenila, 6-clorofenila, 6-bromofenila, 2,6-dimetilfenila, 2,6-di-n-propilfenila, 2,6-di-isopropilfenila, 2,6-di-isobutilfenila, 2,6-di-terc-butilfenila, 2,6-difluorfenila, 2,6-diclorofenila, 2,6-dibromofenila, 2,4,6-trimetilfenila, 2,4,6-tri-n-propilfenila, 2,4,6-tri-isopropilfenila, 2,4,6-tri-isobutilfenila, 2,4,6-tri-terc-butilfenila, 2,4,6-trifluorfenila, 2,4,6-triclorofenila, 2,4,6-tribromofenila, 2,3,4,5,6-pentafluorfenila, 2,3,4,5,6-pentaclorofenila, 2,3,4,5,6-pentabromofenila e similares.

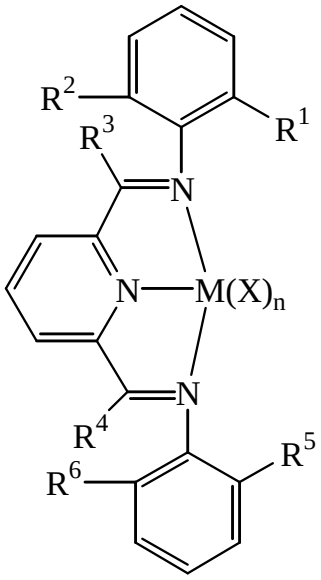
[00037] Em uma outra modalidades das estruturas (IV), (V) e (VI), X é independentemente selecionado de fluoreto, cloreto, brometo, metila, etila, fenila, benzila, fenilóxi, benzilóxi, 2-fenil-2-propóxi, 1-fenil-2-propóxi, 1-fenil-2-butóxi, 2-fenil-2-butóxi e similares.

[00038] Conforme aqui usado, "combinações quimicamente ligadas" significa que grupos adjacentes podem formar uma ligação química entre si, formando assim um sistema de anel, seja saturado, parcialmente insaturado ou aromático.

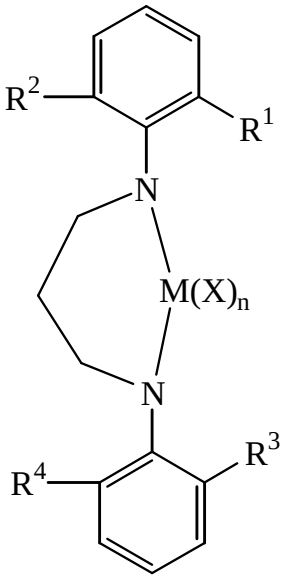
[00039] Exemplos não-limitativos do catalisador contendo o grupo 15 são representados pelas estruturas (VIIa) - (VIIf) (onde "N" é nitrogênio):



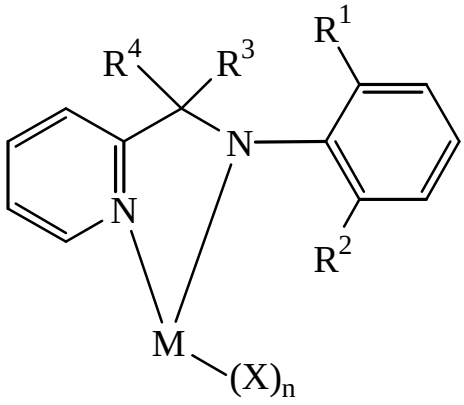
(VIIa)



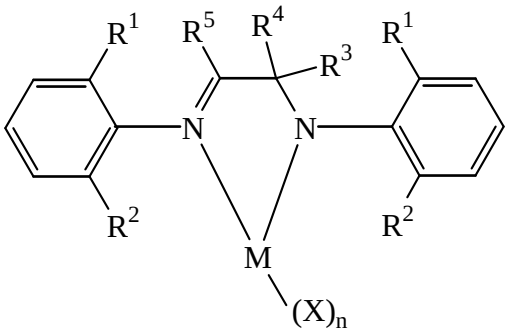
(VIIb)



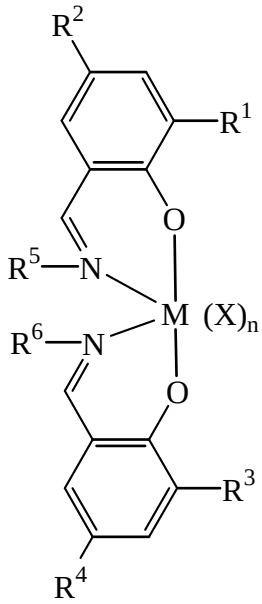
(VIIc)



(VIId)



(VIIe)



(VIIf)

[00040] Nas estruturas (VIIa) a (VIIf) M é selecionado de átomos do grupo 4 em uma modalidade; e M é selecionado de Zr e Hf em uma modalidade mais particular;

- n é um inteiro variando de 0 a 4, e de 2 a 3 em uma modalidade mais particular; e

- R^1 a R^{11} nas estruturas (VIIa) a (VIIf) são selecionados de hidreto, radical flúor, radical cloro, radical bromo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila e fenila.

[00041] Cada X é independentemente selecionado de íons de halogênio, hidretos, C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alcóxis, C_6 a C_{16}

arilóxis, C_7 a C_{18} alquilarilóxis, C_1 a C_{12} fluoralquilas, C_6 a C_{12} fluorarilas, C_1 a C_{12} hidrocarbonetos contendo heteroátomo, C_6 a C_{16} arilóxis halogenados, e derivados substituídos dos mesmos. De preferência, pelo menos um X é um grupo arilóxi halogenado ou um derivado do mesmo. Mais preferivelmente, pelo menos um X é um grupo pentafluorfenóxi.

Componente catalítico do tipo metaloceno

[00042] Componentes catalíticos do tipo metaloceno exemplificativos incluem, porém sem limitação, compostos do tipo "meio sanduíche e do tipo "sanduíche inteiro" tendo um ou mais ligantes Cp (ciclopentadienila e ligantes isólogos à ciclopentadienila) ligados a pelo menos um átomo de metal dos grupo 3 a 12, e um ou mais grupos deslocáveis ligados a pelo menos um átomo de metal. Daqui em diante, esses compostos serão chamados de "metalocenos" ou "componentes catalíticos do tipo metaloceno".

[00043] Os ligantes Cp são um ou mais anéis ou sistemas de anel, pelo menos uma porção dos quais inclui um sistema com ligação π, tais como ligantes do tipo cicloalcadienila e análogos heterocíclicos. Os anéis ou sistemas de anel tipicamente compreendem átomos selecionados do grupo que consiste em átomos dos grupos 13 a 16, e mais particularmente os átomos que compõem os ligantes Cp são selecionados do grupo que consiste em carbono, nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro e alumínio e combinações dos mesmos, onde carbono compõe pelo menos 50% dos membros de anel. Ainda mais particularmente, os ligantes Cp são selecionados do grupo que consiste em ligantes do tipo ciclopentadienila substituídos e não-substituídos e ligantes isólogos à ciclopentadienila, exemplos não-limitativos dos

quais incluem ciclopentadienila, indenila, fluorenila e outras estruturas. Outros exemplos não-limitativos desses ligantes incluem ciclopentadienila, ciclopentafenantreneila, indenila, benzindenila, fluorenila, octahidrofluorenila, ciclooctatetraenila, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenila, 3,4-benzofluorenila, 9-fenilfluorenila, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenila, 7H-dibenzofluorenila, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenila, tiofenofluorenila, versões hidrogenadas dos mesmos (por exemplo 4,5,6,7-tetrahidroindenila ou "H_4Ind"), versões substituídas dos mesmos (descritas mais detalhadamente abaixo), e versões heterocíclicas dos mesmos.

[00044] O átomo de metal "M" do composto catalítico do tipo metaloceno, descrito em todo o relatório descritivo e nas reivindicações, pode ser selecionado do grupo que consiste em átomos dos grupos 3 a 12 e átomos do grupo dos lantanídeos em uma modalidade; e selecionados do grupo que consiste em átomos dos grupos 3 a 10 em uma modalidade mais específica, e selecionados do grupo que consiste em Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir e Ni em uma modalidade ainda mais específica; e selecionados do grupo que consiste em átomos dos grupos 4, 5 e 6 em outra modalidade ainda mais específica, e um átomo de Ti, Zr, Hf em uma outra modalidade mais específica, e Zr em ainda uma outra modalidade mais específica. O estado de oxidação do átomo de metal "M" pode variar de 0 a +7 em uma modalidade; e em uma modalidade mais específica, ele é +1, +2, +3, +4 ou +5; e em ainda uma modalidade mais específica ele é +2, +3 ou +4. Os grupos ligados ao átomo de metal "M" são tais que os compostos descritos abaixo nas fórmulas e estruturas são neutros, a

menos que de outra forma indicado. Os ligantes Cp formam pelo menos uma ligação química com o átomo de metal M para formar o "composto catalítico do tipo metaloceno". Os ligantes Cp são distintos dos grupos deslocáveis ligados ao composto catalítico no sentido de não serem altamente suscetíveis a reações de substituição/separação.

[00045] Em um aspecto, o um ou mais componentes catalíticos do tipo metaloceno são representados pela fórmula (II):

$$Cp^ACp^BMX_n \qquad (VIII)$$

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

[00046] Os ligantes representados por Cp^A e Cp^B na fórmula (VIII) podem ser ligantes do tipo ciclopentadienila iguais ou diferentes ou ligantes isólogos à ciclopentadienila, um deles ou ambos podendo conter heteroátomos e um deles ou ambos podem ser substituídos com um grupo R. Em uma modalidade, Cp^A e Cp^B são independentemente selecionados do grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetrahidroindenila, fluorenila e derivados substituídos de cada um deles.

[00047] Independentemente, cada Cp^A e Cp^B de fórmula (VIII) pode ser não-substituído ou substituído por qualquer grupo substituinte R ou com uma combinação de grupos substituintes R. Exemplos não-limitativos de grupos substituintes R usados na estrutura (II) incluem radicais hidrogênio, alquilas, alquenilas, alquinilas, cicloalquilas, arilas, acilas, aroílas, alcóxis, arilóxis, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilas, ariloxicarbonilas, carbomoílas, alquil- e dialquil-carbomoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e combinações dos mesmos.

[00048] Exemplos não-limitativos mais particulares de substituintes R do tipo alquila associados com a fórmula (II) incluem grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, ciclopentila, ciclohexila, benzila, fenila, metilfenila e terc-butilfenila e similares, incluindo todos os seus isômeros, por exemplo terc-butila, isopropila e similares. Outros radicais possíveis incluem alquilas e arilas substituídas tais como, por exemplo, radicais organometalóides substituídos por fluormetila, fluoretila, difluoretila, iodopropila, bromohexila, clorobenzila e hidrocarbila que incluem trimetilsilila, trimetilgermila, metildietilsilila e similares; e radicais organometalóides substituídos por halocarbila que incluem tris(trifluormetil)silila, metilbis(difluormetil)silila, bromometildimetilgermila e similares; e radicais boro dissubstituídos que incluem dimetilboro por exemplo; e radicais do grupo 15 dissubstituídos que incluem dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicais do grupo 16 que incluem metóxi, etóxi, propóxi, fenóxi, sulfeto de metila e sulfeto de etila. Outros substituintes R incluem olefinas tais como, porém sem limitação, substituintes olefinicamente insaturados incluindo ligantes terminados em vinila, por exemplo 3-butenila, 2-propenila, 5-hexenila e similares. Em uma modalidade, pelo menos dois grupos R, dois grupos R adjacentes em uma modalidade, são unidos para formar uma estrutura de anel tendo de 3 a 30 átomos selecionados do grupo que consiste em carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo, silício, germânio, alumínio, boro e combinações dos mesmos. Também, um grupo substituinte R tal como 1-butanila pode formar uma associação

por ligação ao elemento M.

[00049] Cada X na fórmula (VIII) é independentemente selecionado do grupo que consiste em: íons de halogênio, hidretos, C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alcóxis, C_6 a C_{16} arilóxis, C_7 a C_{18} alquilarilóxis, C_1 a C_{12} fluoralquilas, C_6 a C_{12} fluorarilas e C_1 a C_{12} hidrocarbonetos contendo heteroátomos e derivados substituídos dos mesmos em uma modalidade mais específica; hidreto, íons de halogênio, C_1 a C_6 alquilas, C_2 a C_6 alquenilas, C_7 a C_{18} alquilarilas, C_1 a C_6 alcóxis, C_6 a C_{14} arilóxis, C_7 a C_{16} alquilarilóxis, carboxilatos C_1 a C_6 alquila, carboxilatos de C_1 a C_6 alquila fluorados, C_6 a C_{12} arilcarboxilatos, C_7 a C_{18} alquilarilcarboxilatos, C_1 a C_6 fluoralquilas, C_2 a C_6 fluoralquenilas e C_7 a C_{18} fluoralquilarilas em ainda uma modalidade mais específica; hidreto, cloreto, fluoreto, metila, fenila, fenóxi, benzóxi, tosila, fluormetilas e fluorfenilas em ainda uma modalidade mais específica; C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alquilas substituídas, C_6 a C_{12} arilas substituídas, C_7 a C_{20} alquilarilas substituídas e C_1 a C_{12} alquilas contendo heteroátomos, C_1 a C_{12} arilas contendo heteroátomos e C_1 a C_{12} alquilarilas contendo heteroátomos em ainda uma modalidade mais específica; cloreto, fluoreto, C_1 a C_6 alquilas, C_2 a C_6 alquenilas, C_7 a C_{18} alquilarilas, C_1 a C_6 alquilas halogenadas, C_2 a C_6 alquenilas halogenadas e C_7 a C_{18} alquilarilas halogenadas em ainda uma modalidade mais específica; fluoreto, metila, etila, propila, fenila, metilfenila, dimetilfenila, trimetilfenila, fluormetilas (mono-, di- e trifluormetilas) e fluorfenilas (mono-, di-,

tri-, tetra- e pentafluorfenilas) em ainda uma modalidade mais específica.

[00050] Outros exemplos não-limitativos de grupos X na fórmula (VIII) incluem aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicais hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono, radicais hidrocarboneto fluorados (por exemplo,-C_6F_5 (pentafluorfenila)), alcoxicarboxilatos fluorados (por exemplo, $CF_3C(O)O^-$), hidretos e íons de halogênio e combinações dos mesmos. Outros exemplos de ligantes X incluem grupos alquila tais como ciclobutila, ciclohexila, metila, heptila, tolila, trifluormetila, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metióxi, etióxi, propóxi, fenóxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfeto e similares. Em uma modalidade, dois ou mais X fazem parte de um anel fundido ou sistema de anel.

[00051] Em um outro aspecto, o componente catalítico do tipo metaloceno inclui aqueles de fórmula (VIII) onde Cp^A e Cp^B estão ligados por meio de ponte por pelo menos um grupo formador de ponte, (A), de modo que a estrutura é representada pela fórmula (IX):

$$Cp^A(A)Cp^BMX_n \qquad (IX)$$

[00052] Esses compostos ligados por meio de ponte representados pela fórmula (IX) são conhecidos como "metalocenos ligados por meio de ponte". Cp^A, Cp^B, M, X e n são como definidos acima para a fórmula (VIII); e onde cada ligante Cp está quimicamente ligado a M, e (A) está quimicamente ligado a cada Cp. Exemplos não-limitativos de grupos formadores de ponte (A) incluem grupos hidrocarboneto divalentes contendo pelo menos um átomo do grupo 13 a 16 tal como, porém sem limitação, pelo menos um átomo de carbono,

oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio e estanho e combinações dos mesmos; onde o heteroátomo também pode ser C_1 a C_{12} alquila ou arila substituída para satisfazer a valência neutra. O grupo formador de ponte (A) também pode conter grupos substituintes R definidos acima (para a fórmula (VIII)) inclusive radicais halogênio e ferro. Exemplos não-limitativos mais particulares do grupo formador de ponte (A) são representados por C_1 a C_6 alquilenos, C_1 a C_6 alquilenos substituídos, oxigênio, enxofre, $R'_2C=$, $R'_2Si=$, $-Si(R')_2Si(R'_2)-$, $R'_2Ge=$, $R'P=$ (onde "=" representa duas ligações químicas), onde R' é independentemente selecionado do grupo que consiste em hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila, halocarbila substituída, organometalóide substituído por hidrocarbila, organometalóide substituído por halocarbila, boro dissubstituído, átomos do grupo 15 dissubstituídos, átomos do grupo 16 substituídos e radical halogênio; e onde dois ou mais R' podem ser unidos para formar um anel ou um sistema de anel. Em uma modalidade, o componente catalítico do tipo metaloceno ligado por meio de ponte de fórmula (IX) tem dois ou mais grupos formadores de ponte (A).

[00053] Outros exemplos não-limitativos de grupos formadores de ponte (A) incluem metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsilila, dietilsilila, metil-etilsilila, trifluormetilbutilsilila, bis(trifluormetil)silila, di(n-butil)silila, di(n-propil)silila, di(i-propil)silila, di(n-hexil)silila, diciclohexilsilila, difenilsilila, ciclohexilfenilsilila, t-

butilciclohexilsilila, di(t-butilfenil)silila, di(p-tolil)silila e as porções correspondentes onde o átomo de Si é substituído por um átomo de Ge ou de C; dimetilsilila, dietilsilila, dimetilgermila e dietilgermila.

[00054] Em uma outra modalidade, o grupo formador de ponte (A) também pode ser cíclico, compreendendo, por exemplo 4 a 10, 5 a 7 membros no anel em uma modalidade mais específica. Os membros do anel podem ser selecionados dos elementos acima mencionados, de um ou mais de B, C, Si, Ge, N e O em uma modalidade específica. Exemplos não-limitativos de estruturas de anel que podem estar presentes com parte da porção formadora de ponte são ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno e os anéis correspondentes onde um ou dois átomos de carbono são substituídos por pelo menos um de Si, Ge, N e O, em particular, Si e Ge. A disposição das ligações entre o anel e os grupos Cp pode ser cis, trans ou uma combinação de ambas.

[00055] Os grupos formadores de ponte cíclicos (A) podem ser saturados ou insaturados e/ou conter um ou mais substituintes e/ou ser fundidos a uma ou mais outras estruturas de anel. Se presentes, o um ou mais substituintes são selecionados do grupo que consiste em hidrocarbila (por exemplo, alquila tal como metila) e halogênio (por exemplo, F, Cl) em uma modalidade. O um ou mais grupos Cp aos quais as porções formadoras de ponte cíclicas acima podem ser opcionalmente fundidas podem ser saturados ou insaturados e são selecionado do grupo que consiste naqueles tendo 4 a 10, mais particularmente 5, 6 ou 7 membros no anel (selecionados do grupo que consiste em C, N, O e S em uma modalidade específica) tais como, por exemplo, ciclopentila, ciclohexila

e fenila. Além disso, essas estruturas de anel podem ser estruturas fundidas tal como, por exemplo, no caso de um grupo naftila. Ademais, essas estruturas de anel (opcionalmente fundidas) podem conter um ou mais substituintes. Exemplos ilustrativos não-limitativos desses substituintes são grupo hidrocarbila (particularmente alquila) e átomos de halogênio.

[00056] Os ligantes Cp^A e Cp^B de fórmulas (VIII) e (IX) são diferentes um do outro em uma modalidade, e iguais em uma outra modalidade.

[00057] Em ainda um outro aspecto, os componentes catalíticos do tipo metaloceno incluem compostos do tipo metaloceno monoligante (por exemplo, componentes catalíticos do tipo mono ciclopentadienila) tais como descritos no documento WO 93/08221 por exemplo. Nesta modalidade, o pelo menos um componente catalítico do tipo metaloceno é um metaloceno do tipo "meio sanduíche" ligado por meio de ponte, representado pela fórmula (X):

$$Cp^A(A)QMX_n \qquad (X)$$

onde Cp^A está definido acima e está ligado a M; (A) é um grupo formador de ponte ligado a Q e a Cp^A; e onde um átomo do grupo Q está ligado a M; e n é 0 ou um inteiro de 1 a 3; 1 ou 2 em uma modalidade específica. Na fórmula (X), Cp^A, (A) e Q podem formar um sistema de anel fundido. Os grupos X e n na fórmula (X) são como definidos acima para as fórmulas (VIII) e (IX). Em uma modalidade, Cp^A é selecionado do grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetrahidroindenila, fluorenila, versões substituídas das mesmas e combinações das mesmas.

[00058] Na fórmula (X), Q é um ligante contendo

heteroátomos no qual o átomo de ligação (o átomo que está ligado ao metal M) é selecionado do grupo que consiste em átomos do grupo 15 e átomos do grupo 16 em uma modalidade, e selecionados do grupo que consiste em átomo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre em uma modalidade mais específica, e nitrogênio e oxigênio em ainda uma modalidade mais específica. Exemplos não-limitativos de grupos Q incluem alquilaminas, arilaminas, compostos de mercapto, compostos de etóxi, carboxilatos (por exemplo, pivalato), carbamatos, azenila, azuleno, pentaleno, fosfoíla, fosfinimina, pirrolila, pirozolila, carbazolila, borabenzeno, outros compostos compreendendo átomos do grupo 15 e do grupo 16 capazes de se ligar a M.

[00059] Em ainda um outro aspecto, o pelo menos um componente catalítico do tipo metaloceno é um metaloceno do tipo "meio sanduíche" não ligado por meio de ponte, representado pela fórmula (XI):

$$Cp^AMQ_qX_n \qquad (XI)$$

onde Cp^A é como definido para os grupos Cp na fórmula (VIII) e é um ligante que está ligado a M; cada Q está independentemente ligado a M; Q também está ligado a Cp^A em uma modalidade; X é um grupo de saída como descrito acima na fórmula (VIII); n varia de 0 a 3, e é 1 ou 2 em uma modalidade; q varia de 0 a 3, e é 1 ou 2 em uma modalidade. Em uma modalidade, Cp^A é selecionado do grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetrahidroindenila, fluorenila, versões substituídas das mesmas e combinações das mesmas.

[00060] Na fórmula (XI), Q é selecionado do grupo que consiste em ROO^-, RO-, R(O)-, -NR-, $-CR_2$-, -S-, $-NR_2$, $-CR_3$, -SR, $-SiR_3$, $-PR_2$, -H, e grupos arila substituídos e não-

substituídos, onde R é selecionado do grupo que consiste em C_1 a C_6 alquilas, C_6 a C_{12} arilas, C_1 a C_6 alquilaminas, C_6 a C_{12} alquilarilaminas, C_1 a C_6 alcóxis, C_6 a C_{12} arilóxis e similares. Exemplos não-limitativos de Q incluem C_1 a C_{12} carbamatos, C_1 a C_{12} carboxilatos (por exemplo, pivalato), C_2 a C_{20} alilas e porções C_2 a C_{20} heteroalila.

[00061] Em outras palavras, os metalocenos do tipo "meio sanduíche" acima podem ser descritos por exemplo, na patente US 6.069.213:

$$Cp^AM(Q_2GZ)X_n \quad \text{ou} \quad T(Cp^AM(Q_2GZ)X_n)_m \quad (XII)$$

onde M, Cp^A, X e n são como definidos acima;

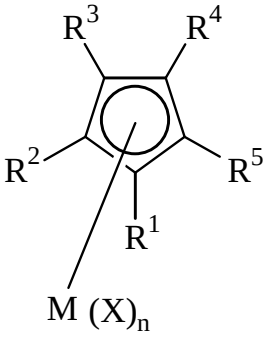
- Q_2GZ forma uma unidade de ligante polidentado (por exemplo, pivalato), onde pelo menos um dos grupos Q forma uma ligação com M, e é definido de modo que cada Q seja independentemente selecionado do grupo que consiste em -O-, -NR-, $-CR_2-$ e -S-; G é carbono ou silício; e Z é selecionado do grupo que consiste em R, -OR, $-NR_2$, $-CR_3$, -SR, $-SiR_3$, $-PR_2$ e hidreto, contanto que quando Q for -NR-, então Z seja selecionado do grupo que consiste em -OR, $-NR_2$, -SR, $-SiR_3$, $-PR_2$; e contanto que a valência neutra para Q seja satisfeita por Z; e onde cada R é independentemente selecionado do grupo que consiste em grupos C_1 a C_{10} contendo heteroátomos, C_1 a C_{10} alquilas, C_6 a C_{12} arilas, C_6 a C_{12} alquilarilas, C_1 a C_{10} alcóxis e C_6 a C_{12} arilóxis;

- n é 1 ou 2 em uma modalidade específica; e

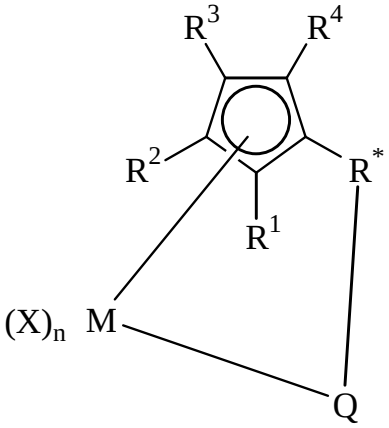
- T é um grupo formador de ponte selecionado do grupo que consiste em C_1 a C_{10} alquilenos, C_6 a C_{12} arilenos e grupos C_1 a C_{10} contendo heteroátomos e grupos heterocíclicos C_6 a C_{12}; onde cada grupo T liga por meio de ponte grupos "$Cp^AM(Q_2GZ)X_n$" adjacentes, e está quimicamente ligado aos grupos Cp^A;

- m é um inteiro de 1 a 7; m é um inteiro de 2 a 6 em uma modalidade mais específica.

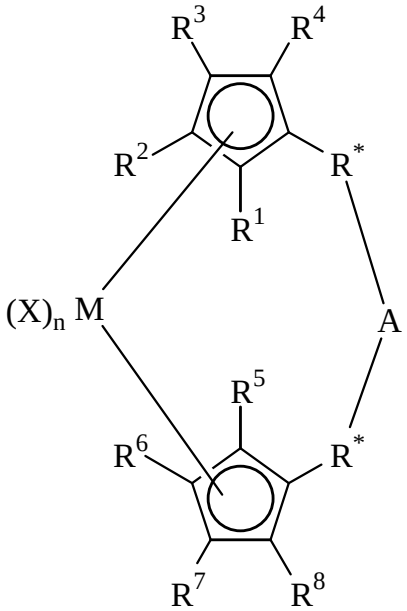
[00062] Em um outro aspecto, o pelo menos um componente catalítico do tipo metaloceno pode ser descrito mais particularmente nas estruturas (XIIIa), (XIIIb), (XIIIc), (XIIId), (XIIIe) e (XIIIf):



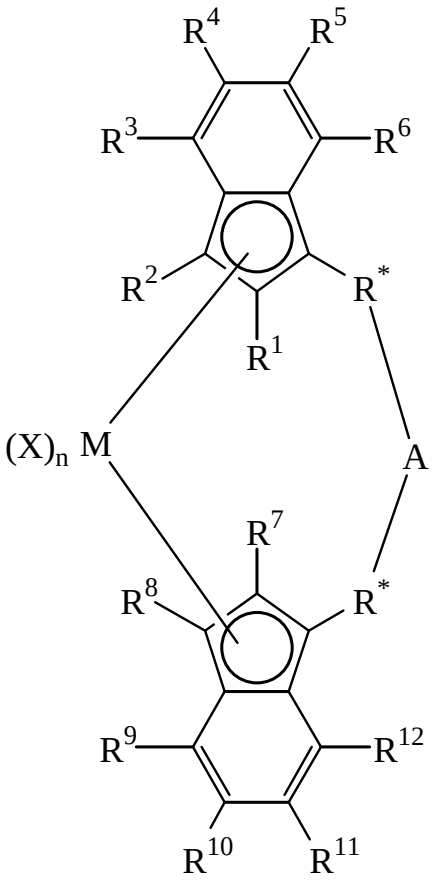
(XIIIa-i)



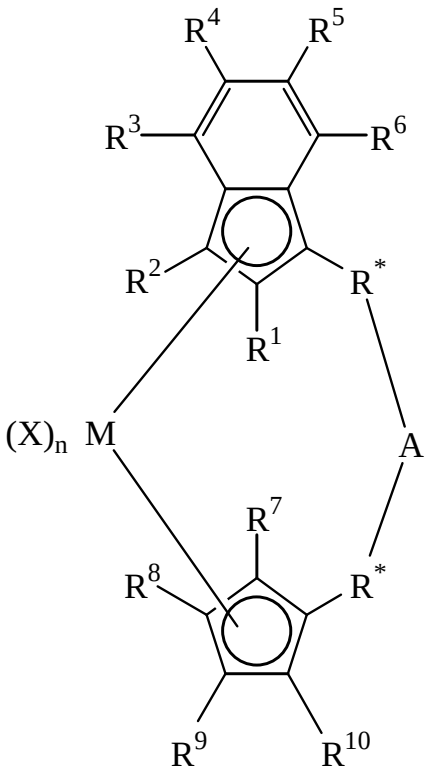
(XIIIa-ii)



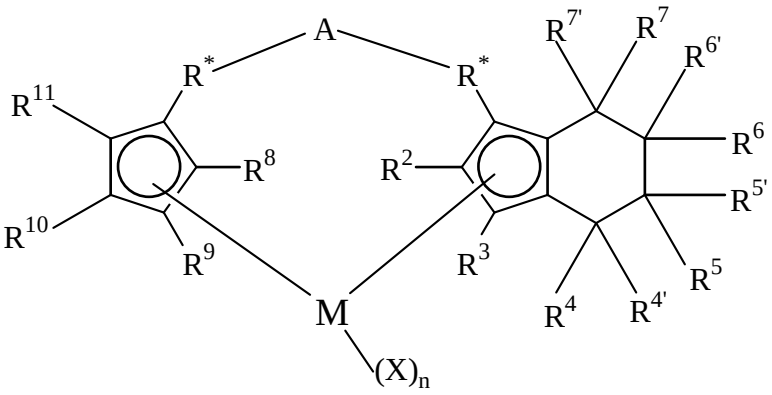
(XIIIb)



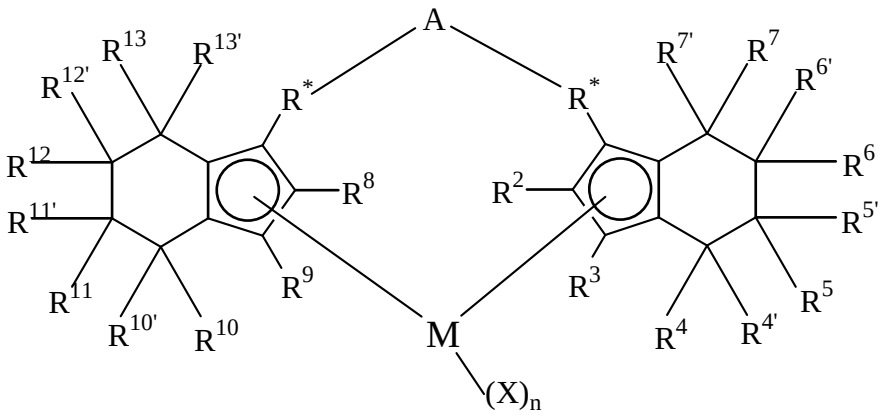
(XIIIc)



(XIIId)



(XIIIe)



(XIIIf)

onde nas estruturas (XIIIa) a (XIIIf) M é selecionado do grupo que consiste em átomos dos grupos 3 a 12, e é selecionado do grupo que consiste em átomos dos grupos 3 a 10 em uma modalidade mais específica, e é selecionado do grupo que consiste em átomos dos grupos 3 a 6 em ainda uma modalidade mais específica, e é selecionado do grupo que consiste em átomos do grupo 4 em ainda uma modalidade mais específica, e é selecionado do grupo que consiste em Zr e Hf em ainda uma modalidade mais específica; e é Zr em ainda uma modalidade mais específica;

onde Q nas estruturas (XIIIa) a (XIIIf) é selecionado do grupo que consiste em alquilenos, arilas, arilenos, alcóxis, arilóxis, aminas, arilaminas (por exemplo, piridila), alquilaminas, fosfinas, alquilfosfinas, alquilas

substituídas, arilas substituídas, alcóxis substituídos, arilóxis substituídos, aminas substituídas, alquilaminas substituídas, fosfinas substituídas, alquilfosfinas substituídas, carbamatos, heteroalilas, carboxilatos (exemplos não-limitativos de carbamatos e carboxilatos adequados incluem acetato de trimetila, acetato de trimetila, acetato de metila, p-toluato, benzoato, carbamato de dietila e carbamato de dimetila), alquilas fluoradas, arilas fluoradas e alquil carboxilatos de alquila fluorados; onde os grupos saturados definindo Q compreendem de 1 a 20 átomos de carbono em uma modalidade, e onde os grupos aromáticos compreendem de 5 a 20 átomos de carbono em uma modalidade;

onde cada R* é independentemente selecionado do grupo que consiste em hidrocarbilenos e hidrocarbilenos contendo heteroátomos em uma modalidade; e é selecionado do grupo que consiste em alquilenos, alquilenos substituídos e hidrocarbilenos contendo heteroátomos em uma outra modalidade, e é selecionado do grupo que consiste em C_1 a C_{12} alquilenos, C_1 a C_{12} alquilenos substituídos e C_1 a C_{12} hidrocarbilenos contendo heteroátomos em uma modalidade mais específica; e é selecionado do grupo que consiste em C_1 a C_4 alquilenos em ainda uma modalidade mais específica, e onde os dois grupos R* são iguais em uma outra modalidade nas estruturas (XIIIf);

- A é como descrito acima para (A) na estrutura (IX) e, mais particularmente, selecionado do grupo que consiste em uma ligação química, -O-, -S-, $-SO_2-$, -NR-, $=SiR_2$, $=GeR_2$, $=SnR_2$, $-R_2SiSiR_2-$, RP=, C_1 a C_{12} alquilenos, C_1 a C_{12} alquilenos substituídos, C_4 a C_{12} hidrocarbonetos cíclicos divalentes e grupos arila substituídos e não-substituídos em uma

modalidade; e é selecionado do grupo que consiste em C_5 a C_8 hidrocarbonetos cíclicos,-CH_2CH_2-, -CR_2 e -SiR_2 em uma modalidade mais específica; e onde R é selecionado do grupo que consiste em alquilas, cicloalquilas, arilas, alcóxis, fluoralquilas e hidrocarbonetos contendo heteroátomos em uma modalidade; e R é selecionado do grupo que consiste em C_1 a C_6 alquilas, fenilas substituídas, fenila e C_1 a C_6 alcóxis em uma modalidade mais específica; e R é selecionado do grupo que consiste em metóxi, metila, fenóxi e fenila em ainda uma modalidade mais específica;

- onde A pode estar ausente em ainda uma outra modalidade, em cujo caso cada R* é como definido para R^1-R^{13};
- cada X é como descrito acima em (VIII);
- n é um inteiro de 0 a 4, e de 1 a 3 em uma outra modalidade, e 1 ou 2 em ainda uma outra modalidade; e
- R^1 a R^{13} são independentemente selecionados do grupo que consiste em radicais hidrogênio, radicais halogênio, C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alcóxis, C_1 a C_{12} fluoralquilas, C_6 a C_{12} fluorarilas e C_1 a C_{12} hidrocarbonetos contendo heteroátomos e derivados substituídos dos mesmos em uma modalidade; selecionados do grupo que consiste em radical hidrogênio, radical flúor, radical cloro, radical bromo, C_1 a C_6 alquilas, C_2 a C_6 alquenilas, C_7 a C_{18} alquilarilas, C_1 a C_6 fluoralquilas, C_2 a C_6 fluoralquenilas, C_7 a C_{18} fluoralquilarilas em uma modalidade mais específica; e radical hidrogênio, radical flúor, radical cloro, grupos metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, terc-butila, hexila, fenila, 2,6-di-metilfenila e 4-terc-butilfenila em ainda uma modalidade mais específica;

onde os grupos R adjacentes podem formar um anel, seja saturado, parcialmente saturado ou totalmente saturado.

[00063] A estrutura do componente catalítico do tipo metaloceno representado por (XIIIa) pode ter muitas formas tais como apresentadas, por exemplo, nas patentes US 5.026.798, US 5.703.187 e US 5.747.406, inclusive uma estrutura dimérica ou oligomérica, tal como descrita, por exemplo, nas patentes US 5.026.798 e US 6.069.213.

[00064] Em uma modalidade específica do metaloceno representado em (XIIId), R^1 e R^2 formam um sistema de anel de carbono conjugado de 6 membros que pode ser substituído ou não.

[00065] Exemplos não-limitativos de componentes catalíticos do tipo metaloceno consistentes com a presente descrição incluem: ciclopentadienilzircônio X_n, indenilzircônio X_n, (1-metilindenil)zircônio X_n, (2-metilindenil)zircônio X_n, (1-propilindenil)zircônio X_n, (2-propilindenil)zircônio X_n, (1-butilindenil)zircônio X_n, (2-butilindenil)zircônio X_n, (metilciclopentadienil)zircônio X_n, tetrahidroindenilzircônio X_n, (pentametilciclopentadienil)zircônio X_n, ciclopentadienilzircônio X_n, pentametilciclopentadieniltitânio X_n, tetrametilciclopentiltitânio X_n, 1,2,4-trimetilciclopentadienilzircônio X_n, dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zircônio X_n,

[00066] dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil) (1,2,3-trimetil-ciclopentadienil)zircônio X_n, dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2-dimetil-ciclopentadienil)zircônio X_n, dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)(2-metilciclopentadienil)zircônio

X_n, dimetilsilil(ciclopentadienil)(indenil)zircônio X_n, dimetilsilil(2-metilindenil)(fluorenil)zircônio X_n, difenilsilil(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)(3-propilciclopentadienil)zircônio X_n, dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-t-butilciclopentadienil)zircônio X_n, dimetilgermil(1,2-dimetilciclopentadienil)(3-isopropilciclopentadienil)zircônio X_n, dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil) zircônio X_n, difenilmetilideno(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio X_n, difenilmetilideno(ciclopentadienil)(indenil)zircônio X_n, isopropilidenobis(ciclopentadienil)zircônio X_n, isopropilideno(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio X_n,

[00067] isopropilideno(3-metilciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio X_n, etilenobis(9-fluorenil)zircônio X_n, meso-etilenobis(1-indenil)zircônio X_n, etilenobis(1-indenil)zircônio X_n, etilenobis(2-metil-1-indenil)zircônio X_n, etilenobis(2-metil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zircônio X_n, etilenobis(2-propil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zircônio X_n, etilenobis(2-isopropil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zircônio X_n, etilenobis(2-butil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zircônio X_n, etilenobis(2-isobutil-4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zircônio X_n, dimetilsilil(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zircônio X_n, difenil(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zircônio X_n, etilenobis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zircônio X_n, dimetilsililbis(ciclopentadienil)zircônio X_n, dimetilsililbis(9-fluorenil)zircônio X_n, dimetilsililbis(1-indenil)zircônio X_n, dimetilsililbis(2-metilindenil)zircônio X_n, dimetilsililbis(2-propilindenil)zircônio X_n,

dimetilsililbis(2-butilindenil)zircônio X_n,
difenilsililbis(2-metilindenil)zircônio X_n,
difenilsililbis(2-propilindenil)zircônio X_n,
difenilsililbis(2-butilindenil)zircônio X_n,
dimetilgermilbis(2-metilindenil)zircônio X_n,
dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zircônio X_n,
dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zircônio X_n,
dimetilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio X_n,
difenilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio X_n,
difenilsililbis(indenil)zircônio X_n,
ciclotrimetilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil) zircônio X_n,
ciclotetrametilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil) zircônio X_n,
ciclotrimetilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(2-metilindenil)zircônio X_n,
ciclotrimetilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)zircônio X_n,
ciclotrimetilenossililbis(2-metilindenil)zircônio X_n,
ciclotrimetilenossilil(tetrametilciclopentadienil)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)zircônio X_n,
ciclotrimetilenossililbis(tetrametilciclopentadienil)zircônio X_n, dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(N-terc-butilamido)titânio X_n, bis(ciclopentadienil)cromo X_n, bis(ciclopentadienil)zircônio X_n, bis(n-butilciclopentadienil)zircônio X_n, bis(n-dodecilciclopentadienil)zircônio X_n,
bis(etilciclopentadienil)zircônio X_n,
bis(isobutilciclopentadienil)zircônio X_n,
bis(isopropilciclopentadienil)zircônio X_n,

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

[00068] bis(n-propilciclopentadienil)háfnio X_n, bis(n-butilciclopentadienil)háfnio X_n, bis(n-pentilciclopentadienil)háfnio X_n, (n-propil ciclopentadienil)(n-butil ciclopentadienil)háfnio X_n, bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]háfnio X_n, bis(trimetilsilil ciclopentadienil)háfnio X_n, bis(2-n-propilindenil)háfnio X_n, bis(2-n-butilindenil)háfnio X_n, dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)háfnio X_n, dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)háfnio X_n, bis(9-n-propilfluorenil)háfnio X_n, bis(9-n-butilfluorenil)háfnio X_n, (9-n-propilfluorenil)(2-n-propilindenil)háfnio X_n, bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)háfnio X_n, (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-

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

itânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentilamido) titânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclohexilamido)t itânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(cicloheptilamido) titânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclooctilamido)t itânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclononilamido)t itânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclodecilamido)t itânio, X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(cicloundecilamido)titânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titânio X_n, metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titânio X_n,

[00069] metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopropilamido)tit ânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclobutilamido)titâ nio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclopentilamido)tit ânio X_n,

difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclohexilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(cicloheptilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclooctilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclononilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclodecilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(cicloundecilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrameticiclopentadienil)(n-octilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titânio X_n, difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titânio X_n, e derivados dos mesmos.

[00070] Por "derivados dos mesmos" entende-se qualquer substituição ou formação de anel descrita acima; e em particular substituição do metal "M" (Cr, Zr, Ti ou Hf) por um átomo selecionado do grupo que consiste em Cr, Zr, Hf e Ti; e substituição do grupo "X" por qualquer um de C_1 a C_5 alquila, C_6 arila, C_6 a C_{10} alquilarila, flúor ou cloro; n é 1, 2 ou 3.

[00071] Contempla-se que os componentes catalíticos do tipo metaoceno descritos acima incluem seus isômeros estruturais ou óticos ou enanciomércicos (mistura racêmica), e podem ser

um enanciômero puro em uma modalidade.

[00072] Conforme aqui usado, um componente catalítico do tipo metaloceno simples, ligado por meio de ponte e assimetricamente substituído tendo um isômero racêmico e/ou um meso isômero não constitui pelo menos dois componentes catalíticos do tipo metaloceno ligados por meio de ponte diferentes.

[00073] O "componente catalítico do tipo metaloceno" pode compreender qualquer combinação de qualquer "modalidade" aqui descrita.

Ativadores

[00074] O sistema catalítico também pode incluir um ou mais ativadores. Conforme aqui usado, o termo "ativador" é definido como sendo qualquer composto ou combinação de compostos, suportado ou não suportado, que pode ativar um composto catalítico de sítio único (por exemplo, metalocenos, não-metalocenos etc.), tal como criando uma espécie catiônica do componente catalítico.

[00075] Em certas modalidades, um dos componentes catalíticos ou ambos podem ser colocados em contato com um ativador de catalisador, aqui simplesmente chamado de "ativador". Tipicamente, isto envolve a remoção de pelo menos um grupo deslocável (o grupo X nas fórmulas/estruturas acima) do centro metálico do componente catalítico. Os componentes catalíticos da presente invenção são portanto ativados para polimerização de olefinas usando tais ativadores. Modalidades destes ativadores incluem ácidos de Lewis tais como poli(óxidos de hidrocarbilalumínio) cíclicos ou oligoméricos e os chamados ativadores não-coordenantes ("NCA") (alternativamente, "ativadores ionizantes" ou "ativadores

estequiométricos"), ou qualquer outro composto que seja capaz de converter um componente catalítico do tipo metaloceno neutro em um cátion de metaloceno que seja ativo em relação à polimerização de olefinas.

[00076] Mais particularmente, está dentro do escopo desta invenção usar ácidos de Lewis tais como alumoxano (por exemplo, "MAO"), alumoxano modificado (por exemplo, "TIBAO") e compostos de alquilalumínio como ativadores, e/ou ativadores ionizantes (neutros ou iônicos) tais como tri (n-butil)amônio tetrakis(pentafluorfenil)boro e/ou precursores do tipo metalóide de trisperfluorfenil boro para ativar metalocenos desejáveis descritos neste relatório. MAO e similares ativadores à base de alumínio são bastante conhecidos na técnica. Ativadores ionizantes são bastante conhecidos na técnica e estão descritos, por exemplo, por Eugene You-Xian Chen & Tobin J. Marks, *Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships* 100(4) Chemical Reviews 1391-1434 (2000). Os ativadores podem estar associados com um suporte ou ligados a um suporte, seja em associação com o componente catalítico (por exemplo, metaloceno) ou separado do componente catalítico, tal como descrito por Gregory G. Hlatky, *Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization* 100(4) Chemical Reviews 1347-1374 (2000).

[00077] O ativador do tipo alumínio alquila ("alquilalumínio") pode ser descrito pela fórmula $AlR^{\S}_3$, onde $R^{\S}$ é selecionado do grupo que consiste em C_1 a C_{20} alquilas, C_1 a C_{20} alcóxis, halogênio (cloro, flúor, bromo) C_6 a C_{20} arilas, C_7 a C_{25} alquilarilas e C_7 a C_{25} arilalquilas. Exemplos

não-limitativos de compostos de alumínio alquila que podem ser utilizados como ativadores para os compostos precursores de catalisador para uso nos métodos da presente invenção incluem trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio e similares.

[00078] Exemplos de ativadores ionizantes neutros incluem compostos trissubstituídos do grupo 13, em particular, compostos de boro, telúrio, alumínio, gálio e índio trissubstituídos, e misturas dos mesmos. Os três grupos substituintes são, cada um, independentemente selecionados de alquilas, alquenilas, halogênio, alquilas substituídas, arilas, aril halogenetos, alcóxi e halogenetos. Em uma modalidade, os três grupos são independentemente selecionados de halogênio, arilas monocíclicas ou multicíclicas (inclusive halossubstituídas), alquilas e compostos alquenílicos e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, os três grupos são selecionados de grupos alquenila tendo 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquila tendo 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono e grupos arila tendo 3 a 20 átomos de carbono (inclusive arilas substituídas) e combinações dos mesmos. Em ainda uma outra modalidade, os três grupos são selecionados de alquilas tendo 1 a 4 átomos de carbono, fenila, naftila e misturas dos mesmos. Em ainda uma outra modalidade, os três grupos são selecionados de alquilas altamente halogenadas tendo 1 a 4 grupos carbono, fenilas altamente halogenadas e naftilas altamente halogenadas e misturas dos mesmos. Por "altamente halogenado" entende-se que pelo menos 50% dos hidrogênios são substituídos por um grupo halogênio selecionado de flúor,

cloro e bromo. Em ainda uma outra modalidade, o ativador estequiométrico neutro é um composto do grupo trissubstituído compreendendo grupos arila altamente fluorada, os grupos sendo grupos fenila altamente fluorada e naftila altamente fluorada.

[00079] Em uma outra modalidade, os compostos do grupo 13 trissubstituídos neutros são compostos de boro tais como trisperfluorfenil boro, trisperfluoronaftil boro, tris(3,5-di(trifluormetil)fenil)boro, tris(di-t-butilmetilsilil) perfluorfenilboro, e similares compostos de trisarilboro altamente fluorado e combinações dos mesmos, e seus equivalentes de alumínio. Outros ativadores ionizantes neutros adequados estão descritos nos documentos US 6.399.532 B1, US 6.268.445 B1 e em 19 Organometallics 3332-3337 (2000), e em 17 Organometallics 3996-4003 (1998).

[00080] Exemplos não-limitativos ilustrativos de ativadores ionizantes iônicos incluem sais de amônio trialquil-substituído tais como trietilamônio tetra(fenil)boro, tripropilamônio tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amônio tetra(fenil) boro, trimetilamônio tetra(p-tolil)boro, trimetilamônio tetra(o-tolil)boro, tributilamônio tetra(pentafluorfenil)boro, tripropilamônio tetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributilamônio tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamônio tetra(p-tri-fluormetil-fenil)boro, tributilamônio tetra(pentafluorfenil)boro, tri(n-butil)amônio tetra(o-tolil)boro e similares; sais de N,N-dialquil anilínio tais como N,N-dimetilanilínio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilínio tetra(fenil)boro, N,N-2,4,6-pentametilanilínio tetra(fenil)boro e similares; sais de dialquil amônio tais como di-(isopropil)amônio

tetra(pentafluorfenil)boro, diciclohexilamônio tetra(fenil) boro e similares; sais de triaril carbônio (sais de tritil) tais como trifenilcarbônio tetra(fenil)boro e trifenilcarbônio tetra(pentafluorfenil)boro; e sais de triaril fosfônio tais como trifenilfosfônio tetra(fenil)boro, trifenilfosfônio tetra(pentafluorfenil)boro, tri(metilfenil)fosfônio tetra(fenil)boro, tri(dimetil-fenil)fosfônio tetra(fenil)boro e similares, e seus equivalentes de alumínio.

[00081] Em ainda uma outra modalidade do ativador de invenção, um alquilalumínio pode ser usado junto com um composto heterocíclico. O composto heterocíclico inclui pelo menos um átomo de nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre, e inclui pelo menos um átomo de nitrogênio em uma modalidade específica. O composto heterocíclico inclui 4 ou mais membros no anel em uma modalidade, e 5 ou mais membros no anel em uma outra modalidade.

[00082] O composto heterocíclico para uso como ativador com um alquilalumínio pode ser não-substituído ou substituído com um grupo substituinte ou uma combinação de grupos substituintes. Exemplos de substituintes adequados incluem halogênio, radicais alquila, alquenila ou alquinila, radicais cicloalquila, radicais arila, radicais aril alquila substituída, radicais acila, radicais aroíla, radicais alcóxi, radicais arilóxi, radicais alquiltio, radicais dialquilamino, radicais alcoxicarbonila, radicais ariloxicarbonila, radicais carbamoíla, radicais alquil- ou dialquil-carbamoíla, radicais acilóxi, radicais acilamino, radicais aroilamino, radicais alquileno de cadeia reta, ramificada ou cíclica, ou qualquer combinação dos mesmos. Os

grupos substituintes também podem ser substituídos com halogênio, em particular flúor ou bromo, heteroátomos ou outros.

[00083] Exemplos não-limitativos de substituintes hidrocarboneto incluem grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, ciclopentila, ciclohexila, benzila ou fenila e similares, incluindo todos os seus isômeros, por exemplo butila terciária, isopropila e similares. Outros exemplos de substituintes incluem fluormetila, fluoretila, difluoretila, iodopropila, bromohexila ou clorobenzila.

[00084] Em uma modalidade, o composto heterocíclico é não-substituído. Em uma outra modalidade, uma ou mais posições no composto heterocíclico são substituídas com um átomo de halogênio ou com um grupo contendo átomo de halogênio, por exemplo um grupo arila halogenada. Em uma modalidade, o halogênio é selecionado de cloro, bromo e flúor, e selecionado de flúor e bromo em uma outra modalidade, e o halogênio é flúor em ainda uma outra modalidade.

[00085] Exemplos não-limitativos de compostos heterocíclicos utilizados no ativador da invenção incluem pirróis, imidazóis, pirazóis, pirrolinas, pirrolidinos, purinas, carbazóis e indóis substituídos e não-substituídos, fenil indóis, 2,5-dimetil pirróis, 3-pentafluorfenil pirrol, 4,5,6,7-tetrafluorindol ou 3,4-difluorpirróis.

[00086] Em uma modalidade, o composto heterocíclico descrito acima é combinado com um alquilalumínio ou com um alumoxano para produzir um composto ativador que, mediante reação com um componente catalítico, por exemplo um metaloceno, produz um catalisador de polimerização ativo. Exemplos não-limitativos de alquilalumínio adequados incluem

trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, tri-isooctilalumínio, trifenilalumínio, e combinações dos mesmos.

[00087] Outros ativadores incluem aqueles descritos na publicação WO 98/07515 tal como tris (2, 2', 2''-nonafluorbifenil) fluoraluminato. Combinações de ativadores também são contempladas pela invenção, por exemplo, alumoxanos e ativadores ionizantes em combinações. Outros ativadores incluem complexos de alumínio/boro, percloratos, periodatos e iodatos inclusive seus hidratos; lítio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato)·4THF; sais de silílio em combinação com um ânion compatível não-coordenante. Também, métodos de ativação tal como o uso de radiação, oxidação eletroquímica e similares também são contemplados como métodos de ativação com a finalidade de transformar o composto catalítico ou precursor de catalisador neutro do tipo misto de ligante volumoso e metaloceno em cátion do tipo misto de ligante volumoso e metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Outros ativadores ou métodos para ativar um composto catalítico do tipo misto de ligante volumoso e metaloceno estão descritos, por exemplo, nos documentos US 5.849.852, 5.859.653 e 5.869.723 e WO 98/32775.

[00088] Em geral, o ativador e os componentes catalíticos são combinados em razões molares de ativador para componente catalítico variando de 1000:1 a 0,1:1, e de 300:1 a 1:1 em uma outra modalidade, e de 150:1 a 1:1 em ainda uma outra modalidade, e de 50:1 a 1:1 em ainda uma outra modalidade, e de 10:1 a 0,5:1 em ainda uma outra modalidade, e de 3:1 a 0,3:1 em ainda uma outra modalidade, onde uma faixa desejável pode incluir qualquer combinação de qualquer limite superior

de razão molar com qualquer limite inferior de razão molar aqui descrito. Quando o ativador é um poli(óxido de hidrocarbilalumínio) cíclico ou oligomérico (por exemplo, "MAO"), a razão molar de ativador para componente catalítico varia de 2:1 a 100.000:1 em uma modalidade, e de 10:1 a 10.000:1 em uma outra modalidade, e de 50:1 a 2.000:1 em ainda uma outra modalidade. Quando o ativador é um ativador ionizante neutro ou iônico tal como uma boro alquila e o sal iônico de uma boro alquila, a razão molar de ativador para componente catalítico varia de 0,5:1 a 10:1 em uma modalidade, e de 1:1 a 5:1 em ainda uma outra modalidade.

Processo de secagem por atomização

[00089] Pode-se usar qualquer processo de secagem por atomização conhecido na técnica. Por exemplo, um método de secagem por atomização adequado compreende atomizar uma solução, suspensão ou dispersão do catalisador e/ou do ativador, opcionalmente junto com uma carga, e opcionalmente com aquecimento da solução, suspensão ou dispersão. A atomização é feita de preferência passando a suspensão pelo atomizador junto com um gás secante inerte, isto é, um gás que não seja reativo nas condições empregadas durante a atomização, tal como nitrogênio por exemplo. Um bico de atomização ou um disco centrífugo de alta velocidade podem ser empregados para efetuar a atomização, criando assim um jato ou dispersão de gotículas da mistura. O fluxo volumétrico do gás secante, se usado, de preferência excede consideravelmente o fluxo volumétrico da suspensão para efetuar a atomização da suspensão e/ou a evaporação do meio líquido. Normalmente o gás secante é aquecido até uma temperatura de tanto quanto cerca de 160°C para facilitar a

atomização da suspensão; no entanto, se o fluxo volumétrico do gás secante for mantido em um nível muito alto, é possível empregar temperaturas mais baixas. Pressões de atomização de cerca de 0,07031 kg/cm^2 a 14,062 kg/cm^2 (1 psig a 200 psig) são adequadas. Alguns exemplos de métodos de secagem por atomização adequados incluem aqueles descritos nas Patentes US N^{os} 5.290.745, 5.652.314, 4.376.062, 4.728.705, 5.604.172, 5.306.350 e 4.638.029.

[00090] A figura 1 é uma representação esquemática de um aparelho de secagem por atomização exemplificativo. Com referência à figura 1, cada mistura é arrastada através do tubo de silicone de um reservatório preso ao ponto C por uma bomba peristáltica D. Enquanto a mistura atravessa o bico F, ela é misturada com gás de nitrogênio atomizante, que entra no sistema pelo ponto E. A névoa da composição catalítica formada desta maneira na câmara de secagem G é então secada na presença de um banho de gás de nitrogênio, que entra na câmara de secagem pelo ponto A. O banho de gás de nitrogênio é aquecido pelo aquecedor B antes de entrar. As partículas da composição catalítica de diâmetro inaceitavelmente grande não são arrastadas no fluxo de nitrogênio e caem no pote de coleta de tamanho extragrande H. O resto da composição catalítica continua através da saída I da câmara entrando no separador de ciclone J, onde a composição catalítica particulada é separada da corrente de gás e cai em um pote de coleta de produto K removível, de onde a composição catalítica completamente ativada é recuperada. O gás de nitrogênio é arrastado através do aspirador L e removido do sistema no ponto M.

[00091] Um outro tipo de método de secagem por atomização

adequado inclui formar uma mistura líquida de uma fração de materiais não-voláteis, uma fração de solvente e pelo menos um fluido comprimido; e secar a mistura líquida a uma temperatura e pressão que dá um jato substancialmente descomprimido passando a mistura através de um orifício para um ambiente adequado para formar particulados sólidos por evaporação do solvente. Tal método está descrito na Patente US N° 5.716.558.

[00092] Ajustando o tamanho dos orifícios do atomizador empregado durante a secagem por atomização, é possível obter partículas tendo o tamanho de partícula médio desejado, por exemplo, de cerca de 5 micrometros a cerca de 200 micrometros. As partículas recuperadas da secagem por atomização podem ser opcionalmente descarboxiladas por aquecimento das partículas, por exemplo, da maneira descrita na Patente US N° 5.652.314.

[00093] Qualquer material particulado sólido que seja inerte aos outros componentes do sistema catalítico, e durante subsequente polimerização, pode ser empregado como a carga. Tais materiais podem ser orgânicos ou inorgânicos. Cargas adequadas incluem sílica defumada, sílica não defumada, nitreto de boro, dióxido de titânio, óxido de zinco, poliestireno e carbonato de cálcio. Sílica hidrófoba defumada é preferida porque confere alta viscosidade à suspensão e boa resistência às partículas secadas por atomização. Por exemplo, pode-se usar Gasil® ou Cabosil®. O material particulado empregado como carga deve ter um tamanho de partícula médio de no máximo 50 micrometros, de preferência no máximo 10 micrometros. O material particulado empregado como carga deve estar seco, isto é, sem água

absorvida.

[00094] Emprega-se de preferência carga suficiente para produzir uma suspensão adequada para secagem por atomização, isto é, uma suspensão contendo tal carga em uma quantidade de 0 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso, de preferência de cerca de 2,5 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso. Quando secada por atomização, tal suspensão produz partículas de catalisador distintas nas quais a carga está presente em uma quantidade de 0 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso, de preferência de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso. As partículas de catalisador secadas por atomização produzidas desta maneira têm tipicamente um tamanho de partícula médio de cerca de 5 micrometros a cerca de 200 micrometros, de preferência de cerca de 10 micrometros a cerca de 30 micrometros.

Processo de polimerização

[00095] O catalisador secado por atomização é adequado para uso em qualquer processo de prepolimerização e/ou polimerização em uma ampla faixa de temperaturas e pressões. As temperaturas podem estar na faixa de -60°C a cerca de 280°C, de preferência de 50°C a cerca de 200°C. Em uma modalidade, a temperatura de polimerização está acima de 0°C, acima de 50°C, acima de 80°C, acima de 100°C, acima de 150°C ou acima de 200°C. Em uma modalidade, as pressões empregadas podem estar na faixa de 1 atmosfera a cerca de 500 atmosferas ou mais.

[00096] Processos de polimerização incluem processos em solução, fase gasosa, suspensão e um processo de alta pressão, ou uma combinação dos mesmos. Particularmente

preferida é uma polimerização em fase gasosa ou em suspensão de uma ou mais olefinas, pelo menos uma delas sendo etileno ou propileno.

[00097] Em uma modalidade, o processo é um processo de polimerização em solução, de alta pressão, em suspensão ou em fase gasosa de um ou mais monômeros de olefina tendo de 2 a 30 átomos de carbono, de preferência 2 a 12 átomos de carbono, e mais preferivelmente 2 a 8 átomos de carbono. A invenção é particularmente adequada para a polimerização de dois ou mais monômeros olefínicos de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno.

[00098] Outros monômeros úteis incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas tendo 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, monômeros vinílicos e olefinas cíclicas. Monômeros não-limitativos úteis na invenção incluem norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno substituído com alquila, etilideno norborneno, diciclopentadieno e ciclopenteno.

[00099] Em uma outra modalidade, é produzido um copolímero de etileno, onde com etileno, um comonômero tendo pelo menos uma alfa-olefina tendo de 4 a 15 átomos de carbono, de preferência de 4 a 12 átomos de carbono, e mais preferivelmente de 4 a 8 átomos de carbono, é polimerizado em um processo em fase gasosa.

[000100] Em uma outra modalidade, etileno ou propileno é polimerizado com pelo menos dois comonômeros diferentes, um deles podendo ser opcionalmente um dieno, para formar um terpolímero.

[000101] Em uma modalidade, a invenção refere-se a um processo de polimerização, particularmente um processo em fase gasosa ou em suspensão, para polimerizar propileno isolado ou com um ou mais outros monômeros inclusive etileno, e/ou outras olefinas tendo de 4 a 12 átomos de carbono.

[000102] Tipicamente em um processo de polimerização em fase gasosa, emprega-se um ciclo contínuo onde em uma parte do ciclo de um sistema de reator, uma corrente de gás ciclizante, também conhecida como corrente de reciclo ou meio fluidificante, é aquecida no reator pelo calor de polimerização. Este calor é removido da composição de reciclo em uma outra parte do ciclo por um sistema de resfriamento externo ao reator. Em geral, em um processo em leito fluidificado com gás para produzir polímeros, uma corrente gasosa contendo um ou mais monômeros é continuamente circulada através de um leito fluidificado na presença de um catalisador em condições reativas. A corrente gasosa é removida do leito fluidificado e reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, o polímero produzido é removido do reator e monômero fresco é adicionado para repor o monômero polimerizado.

[000103] A pressão do reator em um processo em fase gasosa pode variar de cerca de 690 kPa (100 psig) a cerca de 3448 kPa (500 psig), de preferência na faixa de cerca de 1379 kPa (200 psig) a cerca de 2759 kPa (400 psig), mais preferivelmente na faixa de cerca de 1724 kPa (250 psig) a cerca de 2414 kPa (350 psig).

[000104] A temperatura do reator em um processo em fase gasosa pode variar de cerca de 30°C a cerca de 120°C, de preferência de cerca de 60°C a cerca de 115°C, mais

preferivelmente na faixa de cerca de 70°C a 110°C, e ainda mais preferivelmente na faixa de cerca de 70°C a cerca de 95°C. Em uma outra modalidade, a temperatura do reator em um processo em fase gasosa está acima de 60°C.

[000105] Outros processos em fase gasosa incluem processos de polimerização em série ou em múltiplos estágios. Os processos em fase gasosa também podem incluir aqueles descritos nas Patentes US N°s 5.627.242, 5.665.818 e 5.677.375, e nas publicações européias EP-A- 0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A- 0 802 202 e EP-B- 634 421.

[000106] Em uma outra modalidade, o processo pode produzir mais de 227 kg/h de polímero (500 lb. de polímero por hora) a cerca de 90.900 kg/h (200.000 lb./h) ou mais de polímero, de preferência mais de 455 kg/h (1000 lb./h), mais preferivelmente mais de 4540 kg/h (10.000 lb./h), ainda mais preferivelmente mais de 11.300 kg/h (25.000 lb./h), mais preferivelmente ainda mais 15.900 kg/h (35.000 lb./h), ainda mais preferivelmente mais de 22.700 kg/h (50.000 lb./h) e mais preferivelmente ainda mais de 29.000 kg/h (65.000 lb./h) a mais de 45.500 kg/h (100.000 lb./h).

[000107] Um processo de polimerização em suspensão geralmente usa pressões na faixa de cerca de 1 a cerca de 50 atmosferas e pressões ainda mais altas e temperaturas na faixa de 0°C a cerca de 120°C. Em uma outra modalidade, a temperatura do processo em suspensão está acima de 100°C. Em uma polimerização em suspensão, forma-se uma suspensão de polímero particulado sólido em um meio diluente de polimerização líquido ao qual são adicionados etileno e comonômero e frequentemente hidrogênio junto com catalisador. A suspensão incluindo diluente é intermitentemente ou

continuamente removida do reator onde os componentes voláteis são separados do polímero e reciclados, opcionalmente depois de uma destilação, para o reator. O diluente líquido empregado no meio de polimerização é tipicamente um alcano tendo de 3 a 7 átomos de carbono, de preferência uma alcano ramificado. O meio empregado deve ser líquido nas condições de polimerização e relativamente inerte. Quando se usa propano como meio, o processo deve ser operado acima da temperatura e pressão críticas do diluente da reação. De preferência, emprega-se um meio do tipo hexano ou isobutano.

[000108] Em uma outra modalidade, a técnica de polimerização é denominada polimerização em forma de partícula, ou um processo em suspensão onde a temperatura é mantida abaixo da temperatura à qual o polímero entra em solução. Tal técnica é bastante conhecida na técnica e está descrita por exemplo na Patente US N° 3.248.179. Outros processos em suspensão incluem aqueles que empregam um reator de circulação e aqueles que utilizam uma pluralidade de reatores agitados em série, em paralelo, ou combinações dos mesmos. Exemplos não-limitativos de processos em suspensão incluem processos contínuos em tanque de circulação ou em tanque agitado. Também, outros exemplos de processos em suspensão estão descritos na Patente US N° 4.613.484.

[000109] Em uma outra modalidade, este processo pode produzir mais de 907 kg/h de polímero (2000 lb. de polímero por hora), mais preferivelmente mais de 2268 kg/h (5000 lb./h) e ainda mais preferivelmente mais de 4540 kg/h (10.000 lb./h). Em uma outra modalidade, o reator de suspensão pode produzir mais de 6804 kg/h de polímero (15.000 lb. de polímero por hora), de preferência mais de 11.340 kg/h

(25.000 lb./h) a cerca de 45.500 kg/h (100.000 lb./h).

[000110] Exemplos de processos em solução estão descritos nas Patentes US N^{os} 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 e 5.589.555 e na publicação PCT WO 99/32525.

[000111] Em uma modalidade, o processo em suspensão ou em fase gasosa é operado na presença do sistema catalítico aqui descrito e na ausência ou essencialmente livre de quaisquer sequestrantes, tal como trietilalumínio, trimetilalumínio, tri-isobutilalumínio e tri-n-hexilalumínio e cloreto de dietil alumínio, dibutil zinco e similares. Este processo está descrito na publicação PCT WO 96/08520 e nas Patentes US N^{os} 5.712.352 e 5.763.543.

[000112] Em uma outra modalidade, o método propõe injetar o sistema catalítico aqui descrito em um reator, particularmente um reator de fase gasosa. Em uma modalidade, o sistema catalítico é usado na forma não suportada, de preferência em uma forma líquida tal como descrito nas Patentes US N^{os} 5.317.036 e 5.693.727 e na publicação européia EP-A-0 593 083. O catalisador de polimerização na forma líquida pode ser introduzido em um reator junto com um ativador, e/ou um suporte, e/ou um ativador suportado ou separadamente. Podem-se utilizar os métodos de injeção descritos na publicação PCT WO 97/46599.

[000113] Quando se usa um sistema catalítico não suportado, a razão molar do metal do componente ativador para o metal do composto catalítico está na faixa entre 0,3:1 e 10.000:1, de preferência 100:1 e 5000:1 e mais preferivelmente 500:1 e 2000:1.

Produtos de polímero

[000114] Os polímeros produzidos podem ser usados em uma

ampla variedade de produtos e aplicações finais. Os polímeros produzidos incluem homopolímeros de polietileno e copolímeros de polietileno, incluindo polietileno linear de baixa densidade, elastômeros, plastômeros, polietilenos de alta densidade, polietilenos de densidade média, polietilenos de baixa densidade, bem como homopolímeros de polipropileno e copolímeros de polipropileno.

[000115] Os polímeros, tipicamente polímeros à base de etileno, têm uma densidade na faixa de 0,86 g/cm^3 a 0,97 g/cm^3, de preferência na faixa de 0,88 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, mais preferivelmente na faixa de 0,900 g/cm^3 a 0,96 g/cm^3, ainda mais preferivelmente na faixa de 0,905 g/cm^3 a 0,95 g/cm^3, mais preferivelmente ainda na faixa de 0,910 g/cm^3 a 0,940 g/cm^3, e ainda mais preferivelmente maior 0,915 g/cm^3, de preferência maior que 0,920 g/cm^3, e ainda mais preferivelmente maior que 0,925 g/cm^3. A densidade é medida de acordo com o ASTM-D-1238.

[000116] Os polímeros produzidos tipicamente têm uma distribuição de peso molecular, uma razão de peso molecular médio ponderal para peso molecular médio numérico (M_w/M_n) maior que 1,5 a cerca de 15, particularmente maior que 2 a cerca de 10, mais preferivelmente maior que 2,2 a menos de cerca de 8, e ainda mais preferivelmente de 2,5 a 8. Os polímeros podem ter uma distribuição de peso molecular estreita e uma distribuição de composição ampla ou vice-versa, e podem ser os polímeros descritos na Patente US N° 5.798.427.

[000117] Também, os polímeros tipicamente têm uma distribuição de composição estreita medida pelo 'Composition Distribution Breadth Index' (CDBI) ("Índice de Amplitude de

Distribuição de Composição). Outros detalhes sobre como determinar o CDBI de um copolímero são conhecidos pelos versados na técnica. Vide, por exemplo, o Pedido de Patente PCT WO 93/03093, publicado em 18 de fevereiro de 1993. Os polímeros em uma modalidade têm CDBIs geralmente na faixa de mais de 50% a 100%, de preferência 99%, de preferência na faixa de 55% a 85%, e mais preferivelmente 60% a 80%, ainda mais preferivelmente maior que 60%, e mais preferivelmente ainda maior que 65%. Em outra uma modalidade, os polímeros produzidos usando um sistema catalítico aqui descrito têm um CDBI menor que 50%, mais preferivelmente menor que 40%, e ainda mais preferivelmente menor que 30%.

[000118] Os polímeros em uma modalidade têm um índice de fusão (MI) ou (I_2) medido pelo ASTM-D-1238-E (190/2.16) na faixa de fluxo não mensurável a 1000 dg/min, mais preferivelmente de cerca de 0,01 dg/min a cerca de 100 dg/min, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,1 dg/min a cerca de 50 dg/min, e ainda mais preferivelmente de cerca de 0,1 dg/min a cerca de 10 dg/min.

[000119] Em uma modalidade, os polímeros têm uma razão de índice de fusão (I_{21}/I_2) (I_{21} é medido pelo ASTM-D-1238-F) (190/21.6) de 10 a menos de 25, mais preferivelmente de cerca de 15 a menos de 25. Os polímeros, em uma modalidade preferida, têm uma razão de índice de fusão (I_{21}/I_2) maior que 25, mais preferivelmente maior que 30, ainda mais preferivelmente maior que 40, e mais preferivelmente ainda maior que 50 e ainda mais preferivelmente maior que 65. Por exemplo, a razão de índice de fusão (I_{21}/I_2) pode variar de 5 a 300, 10 a 200, 20 a 180, 30 a 160, 40 a 120, 50 a 100, 60 a 90, e uma combinação de qualquer limite superior com qualquer

limite inferior.

[000120] Em ainda uma outra modalidade, são produzidos polímeros à base de propileno. Estes polímeros incluem polipropileno atático, polipropileno isotático, polipropileno hemi-isotático e sindiotático. Outros polímeros de propileno incluem copolímeros de propileno em blocos ou de impacto. Polímeros de propileno deste tipo são bastante conhecidos na técnica, vide, por exemplo, as Patentes US N^{os} 4.794.096, 3.248.455, 4.376.851, 5.036.034 e 5.459.117.

[000121] Os polímeros podem ser misturados e/ou coextrudados com qualquer outro polímero. Exemplos não-limitativos de outros polímeros incluem polietilenos lineares de baixa densidade, elastômeros, plastômeros, polietileno de baixa densidade e alta pressão, polietilenos de alta densidade, polipropilenos e similares.

[000122] Os polímeros produzidos e suas misturas são úteis em operações de modelagem tal como extrusão e coextrusão de filmes, folhas e fibras bem como moldagem por sopro, moldagem por injeção e moldagem giratória. Os filmes incluem filmes soprados ou moldados formados por co-extrusão ou por laminação úteis como filmes retráteis, filmes aderentes, filmes submetidos à tração, filmes de vedação, filmes orientados, embalagens para petiscos, sacos reforçados, sacos para artigos de mercearia, embalagens para mantimentos cozidos e congelados, embalagens médicas, forros industriais, membranas etc. em aplicações que fazem e que não fazem contato com o alimento. As fibras incluem aquelas feitas por operações de fiação em fusão, fiação em solução e fundidas por sopro para serem usadas na forma tecida e não-tecida para fabricar filtros, panos para fraldas, peças de roupa para

médicos, geotêxteis etc. Os artigos extrudados incluem tubos médicos, revestimentos para fios e cabos, tubulações, geomembranas e revestimentos para tanques. Os artigos moldados incluem construções monocamadas e multicamadas na forma de garrafas, tanques, artigos ocos grandes, recipientes rígidos para gêneros alimentícios e brinquedos etc.

Produto de polímero bimodal

[000123] Os polímeros produzidos pelos processos descritos nesta invenção, utilizando os catalisadores mistos aqui descritos, são de preferência bimodais. O termo "bimodal", quando usado para descrever um polímero ou uma composição polimérica, por exemplo, poliolefinas tais como polipropileno ou polietileno, ou outros homopolímeros, copolímeros ou terpolímeros, significa distribuição de peso molecular bimodal", cujo termo é entendido como tendo a definição mais ampla que as pessoas na técnica pertinente dão ao termo como se pode ver em publicações impressas e patentes emitidas. Por exemplo, uma composição simples que inclui poliolefinas com pelo menos uma distribuição de peso molecular alto identificável e poliolefinas com pelo menos uma distribuição de peso molecular baixo identificável é considerada uma poliolefina "bimodal", da maneira que o termo é usado neste relatório. De preferência, exceto o fato de terem pesos moleculares diferentes, a poliolefina de peso molecular alto e a poliolefina de peso molecular baixo são essencialmente o mesmo tipo de polímero, por exemplo, polipropileno ou polietileno.

[000124] Os produtos de polímero bimodal preparados usando os catalisadores mistos descritos nesta invenção podem ser usados em uma ampla variedade de produtos e aplicações de uso

final. Os polímeros produzidos pelo processo da invenção incluem polietileno linear de baixa densidade, elastômeros, plastômeros, polietilenos de alta densidade, polietilenos de baixa densidade, polietilenos de densidade média, polipropileno e copolímeros de polipropileno.

[000125] Polímeros que podem ser feitos usando os processos descritos podem ter várias composições, características e propriedades. Pelo menos uma das vantagens dos catalisadores é que o processo utilizado pode ser ajustado para formar uma composição polimérica com um grupo de propriedades desejadas. Por exemplo, contempla-se que podem ser formados polímeros tendo as mesmas propriedades que as composições poliméricas bimodais da Patente US N° 5.525.678. Também, os catalisadores bimetálicos aqui descritos podem ser usados em processos de polimerização para formar polímeros tendo as mesmas propriedades que os polímeros das seguintes patentes: 6.420.580, 6.388.115, 6.380.328, 6.359.072, 6.346.586, 6.340.730, 6.339.134, 6.300.436, 6.274.684, 6.271.323, 6.248.845, 6.245.868, 6.245.705, 6.242.545, 6.211.105, 6.207.606, 6.180.735 e 6.147.173.

[000126] Os polímeros, tipicamente polímeros à base de etileno, têm uma densidade na faixa de 0,86 g/cm^3 a 0,97 g/cm^3, de preferência na faixa de 0,88 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3, mais preferivelmente na faixa de 0,900 g/cm^3 a 0,96 g/cm^3, ainda mais preferivelmente na faixa de 0,905 g/cm^3 a 0,955 g/cm^3, mais preferivelmente ainda na faixa de 0,910 g/cm^3 a 0,955 g/cm^3, e ainda mais preferivelmente maior 0,915 g/cm^3, de preferência maior que 0,920 g/cm^3, e ainda mais preferivelmente maior que 0,925 g/cm^3.

[000127] Os polímeros podem ter uma distribuição de peso

molecular, uma razão de peso molecular médio ponderal para peso molecular médio numérico (M_w/M_n) maior que 5 a cerca de 80, particularmente maior que 10 a cerca de 60, mais preferivelmente maior que cerca de 15 a menos de cerca de 55, e ainda mais preferivelmente de 20 a 50.

[000128] Os polímeros feitos pelos processos descritos podem ter em certas modalidades um índice de fusão (MI) ou (I_2) como medido pelo ASTM-D-1238-E na faixa de cerca de 0,01 dg/min a 1000 dg/min, mais preferivelmente de cerca de 0,01 dg/min a cerca de 100 dg/min, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,02 dg/min a cerca de 50 dg/min, e ainda mais preferivelmente de cerca de 0,03 dg/min a cerca de 0,1 dg/min.

[000129] Os polímeros feitos pelos processos descritos podem ter em certas modalidades uma razão de índice de fusão (I_{21}/I_2) (I_{21} é medido pelo ASTM-D-1238-F) de 40 a menos de 500, mais preferivelmente de cerca de 60 a menos de 200.

[000130] Em outras palavras, os polímeros feitos pelos processos descritos podem ter em certas modalidades uma razão de índice de fusão (I_{21}/I_2) (I_{21} é medido pelo ASTM-D-1238-F) de preferência maior que 40, mais preferivelmente maior que 50, ainda mais preferivelmente maior que 60, mais preferivelmente ainda maior que 65 e ainda mais preferivelmente maior que 70. Em uma ou mais outras modalidades, o polímero da invenção pode ter uma distribuição de peso molecular estreita e uma distribuição de composição larga ou vice-versa, e pode ser os polímeros descritos na Patente US N° 5.798.427.

[000131] Em certas modalidades, polímeros à base de propileno podem ser produzidos usando os processos descritos

nesta invenção. Estes polímeros incluem polipropileno atático, polipropileno isotático, polipropileno hemi-isotático e sindiotático. Outros polímeros de propileno incluem copolímeros de propileno em blocos ou de impacto. Polímeros de propileno deste tipo são bastante conhecidos na técnica, vide, por exemplo, as Patentes US N^{os} 4.794.096, 3.248.455, 4.376.851, 5.036.034 e 5.459.117.

[000132] Os polímeros podem ser misturados e/ou coextrudados com qualquer outro polímero. Exemplos não-limitativos de outros polímeros incluem polietilenos lineares de baixa densidade produzidos por catálise convencional de Ziegler-Natta e/ou do tipo misto de metaloceno e ligante volumoso, elastômeros, plastômeros, polietileno de baixa densidade e alta pressão, polietilenos de alta densidade, polipropilenos e similares.

[000133] Os polímeros produzidos pelo processo da invenção e suas misturas são úteis em operações de modelagem tal como extrusão e coextrusão de filmes, folhas, tubos e fibras bem como moldagem por sopro, moldagem por injeção e moldagem giratória. Os filmes incluem filmes soprados ou moldados formados por co-extrusão ou por laminação úteis como filmes retráteis, filmes aderentes, filmes submetidos à tração, filmes de vedação, filmes orientados, embalagens para petiscos, sacos reforçados, sacos para artigos de mercearia, embalagens para mantimentos cozidos e congelados, embalagens médicas, forros industriais, membranas etc. em aplicações que fazem e que não fazem contato com o alimento. As fibras incluem aquelas feitas por operações de fiação em fusão, fiação em solução e fundidas por sopro para serem usadas na forma tecida e não-tecida para fabricar filtros, panos para

fraldas, peças de roupa para médicos, geotêxteis etc. Os artigos extrudados incluem tubos médicos, revestimentos para fios e cabos, tubulações, geomembranas e revestimentos para tanques. Os artigos moldados incluem construções monocamadas e multicamadas na forma de garrafas, tanques, artigos ocos grandes, recipientes rígidos para gêneros alimentícios e brinquedos etc.

Exemplos

[000134] Para uma melhor compreensão da discussão acima, oferece-se os exemplos não-limitativos a seguir. Embora os exemplos estejam voltados para modalidades específicas, eles não são considerados limitativos da invenção em nenhum aspecto específico. Todas as partes, proporções e percentagens estão em peso a menos que de outra forma indicado. Todos os exemplos foram realizados em ambientes e solventes secos e sem oxigênio. Todos os pesos moleculares são peso molecular médio ponderal a menos que de outra forma especificado. Os pesos moleculares incluindo peso molecular médio ponderal (M_w), peso molecular médio numérico (M_n), e peso molecular médio z (Mz) foram medidos por cromatografia por permeação em gel (GPC), também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).

Exemplo 1 (comparativo)

[000135] "HN3Zr" {bis(fenilmetil)[N'-(2,4,6-trimetilfenil)-N-[2-[2,4,6-trimetil fenil)amino-kN]etil]-1,2-etanodiaminato(2-)kN,kN']zircônio} e "X" {dicloreto de (n-propilciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil) zircônio } foram misturados a uma razão molar de 4,5 para 1 e em seguida ativados com metil alumoxano. Este sistema catalítico foi então suportado sobre sílica Cabosil TS 610 em uma

secadora por atomização piloto. O Cabosil TS 610 foi vendido pela Cabot Corporation. A composição do catalisador secado por atomização resultante foi de 2% em peso de HN3Zr/X, 32% de metil alumoxano, 66% de Cabosil TS 610.

[000136] Este catalisador foi misturado com óleo mineral (Hydrobrite® 550 produzido pela Crompton Company) para produzir três suspensões tendo uma concentração de 8%, 12% e 18% de sólidos em óleo. Espumação foi vista em cada suspensão e verificou-se que a intensidade de espumação aumentava com a concentração de sólidos na suspensão. A viscosidade de cada suspensão foi medida a 25°C usando um viscosímetro Brookfield em função da taxa de cisalhamento, e está apresentada na Tabela 1 abaixo.

Exemplo 2

[000137] O catalisador do exemplo 1 foi misturado com óleo Hydrobrite® 550 junto com 10% de heptano para produzir uma suspensão tendo uma concentração de 25% de sólidos. Mesmo com a concentração de sólidos sendo maior que as das suspensões do exemplo 1, verificou-se que a espumação era significativamente menor. A viscosidade desta suspensão também foi medida usando um viscosímetro Brookfield em função da taxa de cisalhamento, e está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Efeito da concentração de sólidos sobre a viscosidade a 25°C

Taxa de cisalhamento (1/seg)	Ex. 1: Viscosidade a 8% de sólidos, (cP)	Ex. 1: Viscosidade a 12% de sólidos, (cP)	Ex. 1: Viscosidade a 18% de sólidos, (cP)	Ex. 2: Viscosidade a 25% de sólidos, (cP)
1,7	504	858	1014	402
3,4	453	762	990	411
5,1	442	724	980	406
6,8	435	700	973	402
8,5	439	684	967	394
10,2	440	674	966	387
11,9	441	668	962	379
13,6	439	658	958	375

[000138] Como visto na Tabela 1, a viscosidade desta suspensão a 25% de sólidos com heptano (exemplo 2) foi menor que para as suspensões com concentração mais baixa sem heptano presente. Esta observação foi surpreendente e inesperada considerando que a suspensão do exemplo 2 continha o triplo da quantidade de sólidos das suspensões do exemplo 1.

Exemplo 3 (comparativo)

[000139] Um catalisador secado por atomização contendo "HN5Zr" {bis(fenilmetil)[N'-(2,3,4,5,6-pentametilfenil)-N-[2-[2,3,4,5,6-pentametilfenil) amino-kN]etil]-1,2-etano diaminato(2-)kN,kN']zircônio} e "X" {dicloreto de (n-propilciclopentadienil) (tetrametilciclopentadienil) zircônio} foram misturados a uma razão molar de 4,2 para 1, e ativados usando metil alumoxano. Este catalisador foi então suportado sobre sílica Cabosil TS 610 em uma secadora por atomização piloto. Este catalisador foi então misturado com óleo mineral Hydrobrite® 550, para produzir uma suspensão tendo uma concentração de sólidos de 18% em óleo. Observou-se espumação significativa.

Exemplo 4

[000140] O catalisador do exemplo 3 foi misturado com óleo mineral Hydrobrite® para produzir uma suspensão tendo uma concentração de sólidos mais alta (25% em peso) junto com 10% em n-hexano. Mais uma vez, a espumação foi significativamente menos. Uma comparação lado a lado mostrou uma redução surpreendente no teor de espuma da suspensão a 25% com 10% de hexano do exemplo 4 em relação ao da suspensão a 18% do exemplo 3.

Exemplo 5

[000141] Um catalisador secado por atomização contendo 2% em peso de HN5Zr/Z misturado a uma razão molar de 5:1, 32% em peso de metil alumoxano e 66% em peso de Cabosil TS 610 foi preparado em uma secadora por atomização piloto. A distribuição de tamanho de partícula do catalisador medida pelo Instrumento Mastersizer produzido por Malvern Instruments Ltd, Malvern, U.K. está dada abaixo:

D90: 42 mícrons;

D50: 24 mícrons; e

D10: 13 mícrons.

[000142] Uma suspensão em grande escala foi preparada usando este catalisador e n-hexano e um outro tipo de óleo mineral (Kaydol® também produzido pela Crompton Company) para testar a espumação e a facilidade de manuseio. A suspensão foi feita em um vaso de 473 litros (125 galões) equipado com um agitador de fita helicoidal. Cerca de 219,28 kg (483 lb.) de óleo mineral desgaseificado foram introduzidos no vaso de 473 galões (125 galões) e 32,23 kg (71 lb.) de n-hexano foram adicionados e misturados por 1 hora a 40°C. Em seguida, 71,01 kg (156,4 lb.) do catalisador secado por atomização foram

adicionados por um período de duas horas. A suspensão no vaso de 473 galões (125 galões) foi misturada a 40°C por cerca de 4 horas e descarregada em um cilindro metálico horizontal de 454 litros (120 galões) de tamanho. A composição da suspensão foi 22% de catalisador, 10% de hexano, e 68% de óleo.

[000143] Não foi observada espumação. Os sólidos foram bem misturados e descarregados no cilindro horizontal com facilidade. A viscosidade da suspensão foi medida um viscosímetro Brookfield e a viscosidade foi bem mais baixa que a da suspensão de 18% do exemplo 1. Os resultados estão mostrados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Viscosidade de 22% de suspensão, 10% de hexano e 68% de óleo (Kaydol®)

Taxa de cisalhamento (1/seg)	Viscosidade (cP)
1,40	600
2,80	564
4,20	524
5,60	492
7,00	466
8,40	446
9,80	428
11,20	415

[000144] A suspensão acima foi guardada no cilindro horizontal de 473 litros (125 galões) por cerca de 6 meses à temperatura ambiente. Depois de girar o cilindro por 24 horas, a suspensão foi transferida para uma tremonha de catalisador em um reator de leito fluidificado. Não foi verificado nenhum problema na transferência. A suspensão foi introduzida no reator de leito fluidificado por cerca de 15 horas e foram produzidos 36320 kg (80.000 lb.) de HDPE. As propriedades da resina foram as seguintes:

Índice de fluxo: 8,5 dg/min;

Razão de fluxo de fusão: 218; e

Densidade: 0,9489.

Exemplo 6

[000145] Uma outra suspensão usando uma razão de catalisador diferente (HN5Zr/X misturado à razão de 5,5 para 1) foi preparada de maneira similar ao exemplo 5. Nenhuma espumação nem problemas de manuseio foram verificados com esta suspensão (22% de catalisador, 10% de n-hexano e 68% de óleo Kaydol®). A suspensão foi guardada no cilindro horizontal de 473 litros (125 galões) por cerca de 9 meses à temperatura ambiente. Depois de girar o cilindro por 24 horas, a suspensão foi transferida para uma tremonha de catalisador em um reator de leito fluidificado. Não foi verificado nenhum problema na transferência. A suspensão foi introduzida no reator de leito fluidificado por cerca de 15 horas e foram produzidos 36320 kg (80.000 lb.) de HDPE. As propriedades da resina foram as seguintes:

Índice de fluxo: 6,5 dg/min;

Razão de fluxo de fusão: 115; e

Densidade: 0,9481.

[000146] A menos que de outra forma indicado, todos os números expressando quantidades de ingredientes, propriedades, condições reacionais e assim por diante, usados no relatório descritivo e nas reivindicações são considerados aproximações baseadas nas propriedades que se deseja obter pela presente invenção, e o erro de medição etc., e devem ao menos ser interpretados à luz do número de dígitos significativos dados e aplicando-se as técnicas de arredondamento usuais. Não obstante os limites e os valores numéricos apresentando o amplo escopo da invenção sejam aproximações, os valores numéricos apresentados estão dados

da forma mais exata possível.

[000147] Todos os documentos de prioridade estão aqui incorporados em sua integridade a título de referência para todas as jurisdições em que tal é permitido. Ademais, todos os documentos aqui citados, inclusive procedimentos de teste, estão aqui incorporados em sua integridade a título de referência para todas as jurisdições em que tal é permitido.

[000148] Embora o acima exposta refira-se a modalidades da presente invenção, outras modalidades podem ser criadas sem que se saia de seu escopo básico, e seu escopo é determinado pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para polimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de compreender: injetar um sistema catalítico em um reator de fase gasosa; e combinar com olefinas, sendo que o sistema catalítico é um sistema catalítico seco por atomização, contendo: um sistema catalítico compreendendo um catalisador metaloceno em que o sistema catalítico é seco por atomização; um óleo mineral para formar uma suspensão compreendendo o sistema catalítico; e um ou mais alcanos líquidos tendo de três a doze átomos de carbono em uma quantidade suficiente para reduzir a espuma e a viscosidade da suspensão, em que a suspensão compreende mais de 20% em peso e até 50% em peso do sistema catalítico, sendo que a suspensão compreende entre 2% em peso e 15% em peso do um ou mais alcanos líquidos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o sistema catalítico compreender ainda um ou mais ativadores.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a suspensão compreender até 20% em peso de um ou mais alcanos líquidos.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o componente metaloceno é representado pela fórmula:

$$Cp^{A}Cp^{B}MX_{n}$$

em que:

M é selecionado do grupo que consiste em átomos dos grupos 3 a 10;

Cp^{A} e Cp^{B} são, cada um independentemente, um grupo de anel cíclico não-substituído ou substituído;

X é um grupo de partida; e

n é zero ou um número inteiro de 1 a 4.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que Cp^A e Cp^B são, cada um independentemente, selecionados do grupo consistindo de ciclopentadienila, indenila, combinações dos mesmos, e derivados dos mesmos.

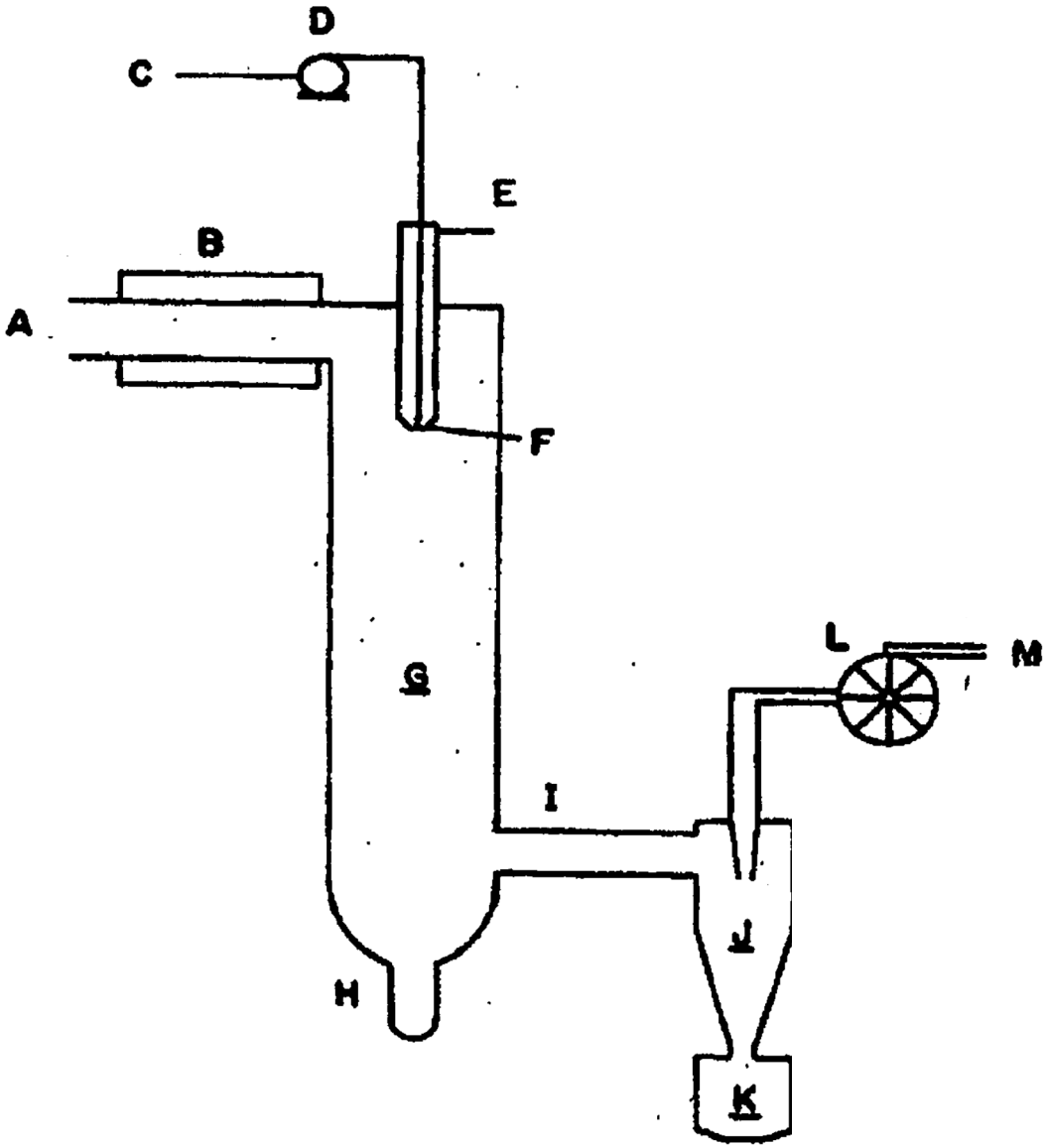


Fig.1