



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

(21) **PI 0710956-3 A2**

(22) Data de Depósito: 27/04/2007
(43) Data da Publicação: 14/02/2012
(RPI 2145)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 4/06
B01J 21/00

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLIOLEFINA USANDO CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO FLUORADO TENDO EM BAIXO PH

(30) Prioridade Unionista: 28/04/2006 US 11/413,791, 21/06/2006 US 11/471,821, 07/03/2007 US 11/715,017, 29/09/2006 US 60/848,214, 28/04/2006 US 11/413,791, 21/06/2006 US 11/471,821, 29/09/2006 US 60/848,214, 28/04/2006 US 11/413,791, 07/03/2007 US 11/715,017

(73) Titular(es): Fina Technology, INC.

(72) Inventor(es): Margarito Lopez, Razavi Abbas, Vladimir Marin

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007010317 de 27/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/127415de 08/11/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLIOLEFINA USANDO CATALISADORES DE METAL DE TRANSIÇÃO FLUORADO TENDO UM BAIXO PH. A presente invenção refere-se a sistemas catalisadores, a polímeros e a processos de formação dos mesmos que são aqui descritas. Os sistemas catalisadores geralmente incluem um material suporte inorgânico tendo uma sequência de ligação selecionada de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e suas combinações, em que o material suporte inorgânico tem uma resistência ácida (pKa) de menos que cerca de 4,8 e um composto de metal de transição, em que o composto de metal de transição é representado pela fórmula $[L]_mM[A]_n$; em que L é um ligante volumoso, A é um grupo de saída, M é um metal de transição e m e n são tais que uma valência ligante total corresponde a uma valência de metal de transição.



PI0710956-3

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLIOLEFINA USANDO CATALISADORES DE METAL DE TRANSIÇÃO FLUORADO TENDO UM BAIXO PH".

Referência Cruzada a Pedidos de Patente Relacionados

- 5 Este pedido de patente reivindica o benefício de pedido de patente não-provisório US 11/715 017, depositado em 7 de Março de 2007, que reivindica o benefício de pedido de patente provisória U.S. 60/848 214, depositado em 29 de Setembro de 2006, e é uma continuação-em-parte de pedido de patente não-provisória U.S. 11/471 821, depositado em 21 de Junho de 2006, que é uma continuação-em-parte de pedido de patente não-provisória U.S. 11/413 791, depositado em 28 de Abril de 2006.

Campo

- 15 Modalidades da presente invenção geralmente referem-se a composições catalisadoras suportadas e processos de formação das mesmas.

Antecedentes

- 20 Muitos processos de formação de polímeros olefina incluem contato de monômeros olefina com sistemas catalisadores de metal de transição, tais como sistemas catalisadores metalloceno para formação de poliolefinas. Embora seja amplamente reconhecido que os sistemas catalisadores de metal de transição sejam capazes de produzir polímeros tendo propriedades desejáveis, os catalisadores metais de transição geralmente não experimentam atividades comercialmente viáveis.

- 25 Por isso, existe uma necessidade de produção de sistemas catalisadores de metal de transição tendo atividade aperfeiçoada.

Sumário

- 30 Modalidades da presente invenção incluem sistemas catalisadores. Os sistemas catalisadores geralmente incluem um material suporte inorgânico tendo uma sequência de ligação selecionada de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e suas combinações, onde o material suporte inorgânico tem uma resistência ácida (pKa) de menos que cerca de 4,8 e um composto de metal de transição, onde o composto de metal de transição é representado

pela fórmula $[L]_mM[A]_n$; onde L é um ligante volumoso, A é um grupo de saída, M é um metal de transição e m e n são tais que uma valência ligante total corresponde a uma valência de metal de transição.

5 Modalidades ainda incluem processos de formação de sistemas catalisadores. Os processos geralmente incluem provimento de material suporte inorgânico e contato de material suporte inorgânico com o composto metal de transição para formar o sistema catalisador.

10 Modalidades ainda incluem processos de formação de poliolefinas. Tais processos geralmente incluem introdução de material suporte inorgânico para uma zona de reação, introdução de composto de metal de transição para a zona de reação, contato de composto metal de transição com o material suporte inorgânico para ativação/heterogeneização *in situ* do composto de metal de transição para formar um sistema catalisador, introdução de monômero olefina para a zona de reação e contato de sistema catalisador com o monômero olefina para formar uma poliolefina.

Descrição Detalhada

Introdução e Definições

20 Uma descrição detalhada será agora provida. Cada uma das reivindicações apostas define uma invenção separada, que para propósitos de violação é reconhecida como incluindo equivalentes aos vários elementos ou limitações especificadas nas reivindicações. Dependendo do contexto, todas as referências abaixo para a "invenção" podem em alguns casos referirem-se a somente certas modalidades específicas. Em outros casos será reconhecido que referências à "invenção" referirão a matéria objeto recitada

25 em uma ou mais, mas não necessariamente todas, as reivindicações. Cada uma das invenções será agora descrita em maiores detalhes abaixo, incluindo modalidades específicas, versões e exemplos, mas as invenções não são limitadas a estas modalidades, versões ou exemplos, que são incluídos para permitir aqueles versados na técnica fabricar e usar as invenções quando a

30 informação desta patente é combinada com informação e tecnologia disponíveis.

Vários termos como aqui usados são mostrados abaixo. Na ex-

tensão de um termo usado em uma reivindicação não ser definido abaixo, ele deve receber pessoas de definição mais ampla na técnica pertinente que este termo recebeu como refletido em publicações impressas e patentes expedidas. Ainda, a menos que de outro modo especificado, todos os compostos aqui descritos podem ser substituídos ou não-substituídos e a listagem de compostos inclui deus derivados.

Como aqui usado, o termo "suporte fluorado" refere-se a um suporte que inclui flúor ou moléculas de fluoreto (por exemplo, ali incorporadas ou sobre a superfície de suporte).

O termo "atividade" refere-se ao peso de produto produzido por peso do catalisador usado em um processo por hora de reação em um conjunto de condições padrão (por exemplo, gramas de produto/gramas de catalisador/hora).

O termo "olefina" refere-se a um hidrocarboneto com uma ligação dupla carbono - carbono.

O termo "substituído" refere-se a um átomo, radical ou grupo substituindo hidrogênio em um composto químico.

O termo "taticidade" refere-se ao arranjo de grupos pendentes em um polímero. Por exemplo, um polímero é "atático" quando seus grupos pendentes estão dispostos de uma maneira randômica em ambos os lados da cadeia do polímero. Em contraste, um polímero é "isotático" quando todos seus grupos pendentes são dispostos sobre o mesmo lado da cadeia e é "sindiotático" quando seus grupos pendentes se alternam sobre lados opostos da cadeia.

O termo "simetria C_s " refere-se a um catalisador onde o catalisador inteiro é simétrico com relação a um plano espelho biseção passando através de um grupo de formação de ponte e átomos ligados ao grupo de formação de ponte. O termo "simetria C_2 " refere-se a um catalisador em que o ligante tem um eixo de simetria C_2 passando através de grupo de formação de ponte.

O termo "seqüência ligante" refere-se a uma seqüência de elementos, em que cada elemento é conectado a outro por ligações sigma, li-

gações dativas, ligações iônicas ou combinações das mesmas.

O termo "heterogêneo" refere-se a processos em que o sistema catalisador está em uma fase diferente de um ou mais reagentes no processo.

5 Como aqui usado, "temperatura ambiente" significa que uma diferença de temperatura de uns poucos graus não importa para o fenômeno sob investigação, tal como um processo de preparação. Em alguns ambientes, temperatura ambiente pode incluir uma temperatura de cerca de 21°C a cerca de 28°C (68°F a 72°F), por exemplo. Entretanto, medições de temperatura ambiente geralmente não incluem monitoração de perto da temperatura do processo e por isso uma tal recitação não pretende ligar as modalidades aqui descritas a qualquer faixa predeterminada de temperaturas.

15 Modalidades da invenção geralmente incluem processos de formação de poliolefinas. Os processos geralmente incluem introdução de uma composição suporte e um composto de metal de transição, descrito em maior detalhe abaixo, para uma zona de reação. Em uma ou mais modalidades, a composição suporte tem uma seqüência ligante selecionada de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al ou F-Si-O-Al-F, por exemplo.

Sistemas Catalisadores

20 A composição suporte como aqui usada é um material suporte contendo alumínio. Por exemplo, o material suporte pode incluir uma composição suporte inorgânica. Por exemplo, o material suporte pode incluir talco, óxidos inorgânicos, argilas e minerais argilas, compostos em camadas com íons trocados, compostos de terra diatomácea, zeólitos ou um material suporte resinoso, como uma poliolefina, por exemplo. Óxidos inorgânicos

25 específicos incluem sílica, alumina, magnésia, titânia e zircônia, por exemplo.

30 Em uma ou mais modalidades, a composição suporte é um material suporte de sílica contendo alumínio. Em uma ou mais modalidades, a composição suporte é formada por partículas esféricas.

Os materiais suportes de sílica contendo alumínio podem ter um tamanho de partícula/poro médio de cerca de 5 micra a 100 micra, ou de

cerca de 15 micra a cerca de 30 micra, ou de cerca de 10 micra a 100 micra ou de cerca de 10 micra a cerca de 30 micra, uma área de superfície de 50 a 1000 m²/g, ou de cerca de 80 a cerca de 800 m²/g, ou de 100 a 400 m²/g, ou de cerca de 200 a cerca de 300 m²/g ou de cerca de 150 a cerca de 300 m²/g e um volume de poro de cerca de 0,1 cm³/g a cerca de 5 cm³/g, ou de cerca de 0,5 a cerca de 3,5 cm³/g, ou de cerca de 0,5 a cerca de 2,0 cm³/g ou de cerca de 1,0 a cerca de 1,5 cm³/g, por exemplo.

Os materiais suportes de sílica contendo alumínio ainda podem ter um número efetivo de grupos hidroxila reativos, por exemplo, um número que seja suficiente para ligação de agente de fluoração ao material suporte. Por exemplo, o número de grupos hidroxila reativos pode estar em excesso ao número necessário para ligar o agente de fluoração ao material suporte. Por exemplo, o material suporte pode incluir de cerca de 0,1 mmol OH⁻/g Si a cerca de 5,0 mmols OH⁻/g Si ou de cerca de 0,5 mmol OH⁻/g Si.

Os materiais suportes de sílica contendo alumínio são geralmente materiais comercialmente disponíveis, como alumina sílica P10 que é comercialmente disponível de Fuji Sylisia Chemical LTD, por exemplo (por exemplo, sílica alumina tendo uma área de superfície de 281 m²/g e um volume de poro de 1,4 mL/g).

Os materiais suportes de sílica contendo alumínio ainda podem ter um teor de alumina de cerca de 0,5% em peso a cerca de 95% em peso, de cerca de 0,1% em peso a cerca de 20% em peso, ou de cerca de 0,1% em peso a cerca de 50% em peso, ou de cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso ou de cerca de 2% em peso a cerca de 8% em peso, por exemplo. Os materiais suportes de sílica contendo alumínio ainda podem ter uma razão molar de sílica para alumínio de cerca de 0,01:1 a cerca de 1000:1 ou de cerca de 10:1 a cerca de 100:1, por exemplo.

Alternativamente, os materiais suportes de sílica contendo alumínio podem ser formados através de contato de um material suporte de sílica com um primeiro composto contendo alumínio. Tal contato pode ocorrer em uma temperatura de reação de cerca de temperatura ambiente a cerca de 150°C, por exemplo. A formação ainda pode incluir calcinação em uma

temperatura de calcinação de cerca de 150°C a cerca de 600°C, ou de cerca de 200°C a cerca de 600°C ou de cerca de 35°C a cerca de 500°C, por exemplo. Em uma modalidade, a calcinação ocorre na presença de um composto contendo oxigênio, por exemplo.

5 Em uma ou mais modalidades, a composição suporte é preparada através de um processo cogel (por exemplo, um gel incluindo ambos sílica e alumina). Como aqui usado, o termo "processo cogel" refere-se a um processo de preparação incluindo mistura de uma solução incluindo o primeiro composto contendo alumínio em um gel de sílica (por exemplo,
10 $\text{Al}_2(\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$).

 O primeiro composto contendo alumínio pode incluir um composto orgânico contendo alumínio. O composto orgânico contendo alumínio pode ser representado pela fórmula AlR_3 , em que cada R é independentemente selecionado de alquilas, arilas e suas combinações. O composto orgânico
15 de alumínio pode incluir metil alumoxano (MAO) ou metil alumoxano modificado (MMAO), por exemplo ou, em uma modalidade específica, alumínio trietila (TEAL) ou alumínio triisobutila (TIBAL), por exemplo.

 A composição suporte é fluorada através de processos conhecidos por aqueles versados na técnica. Por exemplo, a composição suporte
20 pode ser contatada com um agente de fluoração para formar o suporte fluorado. O processo de fluoração pode incluir contato de composição suporte com o composto contendo flúor em uma primeira temperatura de cerca de 100°C a cerca de 200°C ou de cerca de 125°C a cerca de 175°C por um primeiro tempo de cerca de 1 hora a cerca de 10 horas ou de cerca de 1 hora a
25 cerca de 5 horas, por exemplo, e então elevando a temperatura para uma segunda temperatura de cerca de 250°C a cerca de 550°C ou de cerca de 400°C a cerca de 500°C por um segundo tempo de cerca de 1 hora a cerca de 10 horas ou de cerca de 1 hora a cerca de 5 horas, por exemplo.

 Como aqui descrito, a "composição suporte" pode ser impregnada com alumínio antes de contato com o agente de fluoração, após contato
30 com o agente de fluoração ou simultaneamente com contato com o agente de fluoração. Em uma modalidade, a composição suporte fluorada é formada

simultaneamente formando SiO_2 e Al_2O_3 e então contatando o SiO_2 e Al_2O_3 com o agente de fluoração. Em uma outra modalidade, a composição suporte fluorada é formada através de contato de um material suporte de sílica contendo alumínio com o agente de fluoração. Ainda em uma outra modalidade, a composição suporte fluorada é formada através de contato de material suporte de sílica com o agente de fluoração e então contatando o suporte fluorado com o primeiro composto contendo alumínio.

O agente de fluoração geralmente inclui qualquer agente de fluoração que possa formar suportes fluorados. Agentes de fluoração apropriados incluem, mas não são limitados a, ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônio (NH_4F), bifluoreto de amônio (NH_4HF_2), flúor borato de amônio (NH_4BF_4), sílico fluoreto de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), flúor fosfatos de amônio (NH_4PF_6), $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$, NH_4NbF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SmF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)\text{ZrF}_6$, MoF_6 , ReF_6 , SO_2ClF , F_2 , SiF_4 , SF_6 , ClF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_7 , NF_3 , HF , BF_3 , NHF_2 e suas combinações, por exemplo. Em uma ou mais modalidades, o agente de fluoração é um fluoreto de amônio incluindo um metalóide ou não-metal (por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{PF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{BF}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$).

Em uma ou mais modalidades, a razão molar de flúor para o primeiro composto contendo alumínio ($\text{F}:\text{Al}^1$) é geralmente de cerca de 0,5:1 a 6:1, ou de cerca de 0,5:1 a cerca de 4:1 ou de cerca de 2,5:1 a cerca de 3,5:1, por exemplo.

O suporte fluorado pode ter um pH que é menor que cerca de 8,0, ou menos que cerca de 7,8, ou menos que cerca de 7,6, ou menos que cerca de 7,0, ou menos que cerca de 6,5, ou menos que cerca de 6,0, ou menos que cerca de 5,5, por exemplo.

O suporte fluorado geralmente tem uma resistência ácida (pK_a) que é menor que cerca de 4,8, ou menos que cerca de 4,6, ou menos que cerca de 4,3, ou menos que cerca de 4,0, por exemplo.

O suporte fluorado pode ter uma acidez de superfície (como definida nos exemplos) que é maior que cerca de 0,3 mmol/g, ou maior que cerca de 0,35 ou maior que cerca de 4,0, por exemplo.

Modalidades da invenção geralmente incluem contato de suporte

fluorado com um composto de metal de transição para formação de uma composição catalisadora suportada. O contato inclui ativação/heterogeneização *in situ* do composto de metal de transição. O termo "ativação/heterogeneização *in situ*" refere-se a ativação/formação do catalisador no ponto de contato entre o material suporte e o composto de metal de transição. Tal contato pode ocorrer em uma zona de reação, tanto antes de, simultâneo com, ou após a introdução de um ou mais monômeros olefina.

Alternativamente, o composto metal de transição e o suporte fluorado podem ser pré-contatados (contatados antes de entrada em uma zona de reação) em uma temperatura de reação de cerca de -60°C a cerca de 120°C ou de cerca de -45°C a cerca de 100°C ou em uma temperatura de reação abaixo de cerca de 90°C, por exemplo, de cerca de 0°C a cerca de 50°C, ou de cerca de 20°C a cerca de 30°C ou em temperatura ambiente, por exemplo, por um tempo de cerca de 10 minutos a cerca de 5 horas ou de cerca de 30 minutos a cerca de 120 minutos, por exemplo.

Em adição, e dependendo do grau desejado de substituição, a razão em volume de flúor para metal de transição (F:M) é de cerca de 1 equivalente a cerca de 20 equivalentes ou de cerca de 1 a cerca de 5 equivalentes, por exemplo. Em uma modalidade, a composição catalisadora suportada inclui de cerca de 0,1% em peso a cerca de 5% em peso ou de cerca de 0,5% em peso a cerca de 2,5% em peso de composto de metal de transição.

Em uma ou mais modalidades, o composto de metal de transição inclui um catalisador metalloceno, um catalisador de metal de transição posterior, um catalisador pós-metalloceno ou suas combinações. Catalisadores de metal de transição posteriores podem ser caracterizados geralmente como catalisadores de metais de transição incluindo metais de transição posteriores, como níquel, ferro ou paládio, por exemplo. Catalisador pós-metalloceno pode ser caracterizado geralmente como catalisadores de metal de transição incluindo metais de grupos IV, V ou VI, por exemplo.

Catalisadores metalloceno podem ser geralmente caracterizados como compostos de coordenação incorporando um ou mais grupos ciclopen-

tadienila (Cp) (que podem ser substituídos ou não, cada substituição sendo idêntica ou diferente) coordenados com um metal de transição através de ligação π .

Os grupos substituintes sobre Cp podem ser radicais hidrocarbila lineares, ramificados ou cíclicos, por exemplo. Os radicais hidrocarbila cíclicos ainda podem formar outras estruturas de anel contíguo, incluindo grupos indenila, azulenila, e fluorenila, por exemplo. Estas estruturas de anel contíguo também podem ser substituídas ou não-substituídas com radicais hidrocarbila, tais como radicais hidrocarbila C_{1-20} , por exemplo.

Um exemplo específico, não-limitante de um catalisador metalloceno é um composto metalloceno ligante volumoso geralmente representado pela fórmula: $[L]_mM[A]_n$; em que L é um ligante volumoso, A é um grupo de saída, M é um metal de transição e m e n são tais que uma valência ligante total corresponde a uma valência de metal de transição. Por exemplo, m pode ser de 1 a 4 e n pode ser de 1 a 3.

O átomo de metal "M" do composto catalisador metalloceno, como descrito por todo relatório descritivo e reivindicações, pode ser selecionado de Grupos 3 a 12 átomos e átomos de Grupo lantanídeo, ou de Grupos 1 a 10 átomos ou de Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir e Ni. O estado de oxidação do átomo de metal "M" pode variar de 0 a +7 ou é +1, +2, +3, +4 ou +5, por exemplo.

O ligante volumoso geralmente inclui um grupo ciclopenta dienila (Cp) ou um derivado do mesmo. O ligante(s) Cp forma(m) pelo menos uma ligação química com o átomo de metal M para formar o "catalisador metalloceno". Os ligantes Cp são distintos dos grupos de saída ligados ao composto catalisador em que eles não são altamente suscetíveis a reações de substituição/separação.

Ligantes Cp podem incluir anel(éis) ou sistema(s) de anéis incluindo átomos selecionados de grupo de 13 a 16 átomos, como carbono, nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro, alumínio e suas combinações, em que carbono constitui pelo menos 50% dos membros de anel. Exemplos não-limitantes do anel ou sistemas de anéis incluem ciclo-

penta dienila, ciclopenta fenantrenila, indenila, benzindenila, fluorenila, tetraidro indenila, octaidro fluorenila, ciclo octa tetraenila, ciclopenta ciclo dodeceno, fenantrindenila, 3,4-benzo fluorenila, 9-fenil fluorenila, 8-H-ciclo pent[a]acenaftilenila, 7-H-dibenzo fluorenila, indeno[1,2-9] antreno, tiofeno indenila, tiofeno fluorenila, suas versões hidrogenadas (por exemplo, 4,5,6,7-tetraidro indenila ou "H₄Ind"), suas versões substituídas e suas versões heterocíclica, por exemplo.

Grupos substituintes Cp podem incluir radicais hidrogênio, alquilas (por exemplo, metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, flúor metila, flúor etila, diflúor etila, iodo propila, bromo hexila, benzila, fenila, metil fenila, terc-butil fenila, cloro benzila, dimetil fosfina, e metil fenil fosfina), alquenilas (por exemplo, 3-butenila, 2-propenila e 5-hexenila), alquinilas, ciclo alquilas (por exemplo, ciclo pentila e ciclo hexila), arilas (por exemplo, trimetil silila, trimetil germila, metil dietil silila, acilas, aroílas, tris-(triflúor metil) silila, metil bis-(diflúor metil) silila e bromo metil dimetil germila), alcóxos (por exemplo, metóxi, etóxi, propóxi e fenóxi), ariloxis, alquil tióis, dialquil amins (por exemplo, dimetil amina e difenil amina), alquil amidos, alcóxi carbonilas, arilóxi carbonilas, carbamoílas, alquil- e dialquil carbamoílas, aciloxis, acil aminos, aroil aminos, radicais organo metalóides (por exemplo, boro dimetila), radicais de Grupo 15 e Grupo 16 (por exemplo, sulfeto de metila e sulfeto de etila) e suas combinações, por exemplo. Em uma modalidade, pelo menos dois grupos substituintes, dois grupos substituintes adjacentes em uma modalidade, são ligados para formação de uma estrutura de anel.

Cada grupo de saída "A" é independentemente selecionado e pode incluir qualquer grupo de saída iônico, como halogênios (por exemplo, cloreto e fluoreto), hidretos, C₁₋₁₂ alquilas (por exemplo, metila, etila, propila, fenila, ciclo butila, ciclo hexila, heptila, tolila, triflúor metila, metil fenila, dimetil fenila, e trimetil fenila), C₂₋₁₂ alquenilas (por exemplo, C₂₋₆ flúor alquenilas), C₆₋₁₂ arilas (por exemplo, C₇₋₂₀ alquil arilas), C₁₋₁₂ alcóxos (por exemplo, fenóxi, metóxi, etóxi, propóxi e benzóxi), C₆₋₁₆ ariloxis, C₇₋₁₈ alquil ariloxis e C₁₋₁₂ hidrocarbonetos contendo heteroátomo e seus derivados substituídos, por exemplo.

Outros exemplos não-limitantes de grupos de saída incluem a-
 minas, fosfinas, éteres, carboxilatos (por exemplo, C₁₋₆ alquil carboxilatos,
 C₆₋₁₂ aril carboxilatos e C₇₋₁₈ alquil aril carboxilatos), dienos, alquenos (por
 exemplo, tetra metileno, penta metileno, metilideno), radicais hidrocarbone-
 5 tos tendo de 1 a 20 átomos de carbono (por exemplo, penta flúor fenila) e
 suas combinações, por exemplo. Em uma modalidade, dois ou mais grupos
 de saída formam uma parte de um anel fundido ou sistema de anel.

Em uma modalidade específica, L e A podem ser ligados com
 ponte um ao outro para formação de um catalisador metalloceno ligado com
 10 ponte. Um catalisador metalloceno com ponte, por exemplo, pode ser descri-
 to pela fórmula geral:



em que X é uma ponte estrutural, Cp^A e Cp^B cada um representa um grupo
 ciclopenta dienila, cada um sendo idêntico ou diferente e que podem estar
 15 substituídos ou não-substituídos, M é um metal de transição e A é um grupo
 alquila, hidrocarbila ou halogênio e n é um número inteiro entre 0 e 4, e tanto
 1 como 2 em uma particular modalidade.

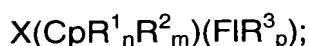
Exemplos não-limitantes de grupos de formação de ponte "X"
 incluem grupos hidrocarboneto divalentes contendo pelo menos um Grupo
 20 13 a 16 átomos, tal como, mas não limitado a, pelo menos um de carbono,
 oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio, estanho e suas combi-
 nações; em que o heteroátomo também pode ser um grupo C₁₋₁₂ alquila ou
 arila substituído para satisfazer uma valência neutra. O grupo de formação
 de ponte também pode conter grupos substituintes como definido acima in-
 25 cluindo radicais halogênicos e ferro. Exemplos não-limitantes mais particula-
 res de grupo de formação de ponte são representados por C₁₋₆ alquilenos,
 C₁₋₆ alquilenos substituídos, oxigênio, enxofre, R₂C=, R₂Si=, --Si(R)₂Si(R)₂--,
 R₂Ge= or RP= (em que "=" representa duas ligações químicas), em que R é
 selecionado independentemente de hidretos, hidrocarbilas, halocarbilas, or-
 30 gano metalóides substituídos com hidrocarbila, organo metalóides substituí-
 dos com halocarbila, átomos de boro disubstituídos, átomos de Grupo 15
 disubstituídos, átomos de Grupo 16 substituídos e radicais halogênio, por

exemplo. Em uma modalidade, o componente catalisador metalloceno com ponte tem dois ou mais grupos de formação de ponte.

Outros exemplos não-limitantes de grupos de formação de ponte incluem metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenil metileno, 1,2-dimetil etileno, 1,2-difenil etileno, 1,1,2,2-tetra metil etileno, dimetil silila, dietil silila, metil etil silila, trifluor metil butil silila, bis-(trifluor metil) silila, di(n-butil) silila, di-(n-propil) silila, di-(i-propil) silila, di-(n-hexil) silila, diciclo hexil silila, difenil silila, ciclo hexil fenil silila, t-butil ciclo hexil silila, di-(t-butil fenil) silila, di-(p-tolil) silila e as correspondentes metades, em que o átomo de Si é substituído com um átomo de Ge ou C; dimetil silila, dietil silila, dime-
 10 til germila e/ou dietil germila.

Em uma outra modalidade, o grupo de formação de ponte também pode ser cíclico e incluir 4 a 10 membros de anel ou 5 a 7 membros de anel, por exemplo. Os membros de anel podem ser selecionados de elemen-
 15 tos mencionados acima e/ou de um ou mais de boro, carbono, silício, germânio, nitrogênio e oxigênio, por exemplo. Exemplos não-limitantes de estruturas de anel que podem estar presentes como ou parte da metade de formação de ponte são ciclo butilideno, ciclo pentilideno, ciclo hexilideno, ciclo heptilideno, ciclo octilideno, por exemplo. Os grupos de formação de ponte
 20 cíclicos podem ser saturados ou insaturados e/ou carregarem um ou mais substituintes e/ou estarem fundidos a uma ou mais outras estruturas de anéis. O um ou mais grupos Cp aos quais as metades de formação de ponte cíclicas acima opcionalmente podem estar fundidas podem ser saturados ou insaturados. Além disso, estas estruturas de anéis podem elas próprias se-
 25 rem fundidas, tal como, por exemplo, no caso de um grupo naftila.

Em uma modalidade, o catalisador metalloceno inclui catalisadores tipo CpFlu (por exemplo, um catalisador metalloceno em que o ligante inclui uma estrutura ligante fluorenil Cp representada pela seguinte fórmula:



30 em que Cp é um grupo ciclopenta dienila, Fl é um grupo fluorenila, X é uma ponte estrutural entre Cp e Fl, R^1 é um substituinte sobre Cp, n é 1 ou 2, R^2 é um substituinte sobre Cp em uma posição que é orto para a ponte, m é 1

ou 2, cada R^3 é idêntico ou diferente e é um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 20 átomos de carbono com pelo menos um R^3 sendo substituído na posição para sobre o grupo fluorenila e pelo menos um outro R^3 sendo substituído em uma posição para oposta sobre o grupo fluorenila e p é 2 ou 4.

5 Ainda em um outro aspecto, o catalisador metalloceno inclui compostos metalloceno mono-ligantes com ponte (por exemplo, componentes catalisadores mono ciclopenta dienila). Nesta modalidade, o catalisador metalloceno é um catalisador metalloceno ("meio-sanduíche" com ponte. Ainda em um outro aspecto da invenção, o pelo menos um componente catali-

10 sador metalloceno é um metalloceno "meio-sanduíche" sem ponte. (Ver, U.S. Patente Nº 6.069.213, U.S. Patente Nº 5.026.798, U.S. Patente Nº 5.703.187, U.S. Patente Nº 5.747.406, U.S. Patente Nº 5.026.798 e U.S. Patente Nº 6.069.213, que são aqui incorporadas por referência).

Exemplos não-limitantes de componentes catalisadores metalloceno consistentes com a presente descrição incluem, por exemplo ciclopenta

15 dienil zircônio A_n ; indenil zircônio A_n ; (1-metil indenil) zircônio A_n ; (2-metil indenil) zircônio A_n ; (1-propil indenil) zircônio A_n ; (2-propil indenil) zircônio A_n ; (1-butil indenil) zircônio A_n ; (2-butil indenil) zircônio A_n ; metil ciclopenta dienil zircônio A_n ; tetraidro indenil zircônio A_n ; penta metil ciclopenta dienil zircônio A_n ;

20 ciclopenta dienil zircônio A_n ; penta metil ciclopenta dienil titânio A_n ; tetra metil ciclo pentil titânio A_n ; (1,2,4-trimetil ciclopenta dienil) zircônio A_n ; dimetil silil-(1,2,3,4-tetra metil ciclopenta dienil)(ciclopenta dienil) zircônio A_n ; dimetil silil-(1,2,3,4-tetra metil ciclopenta dienil) (1,2,3-trimetil ciclopenta dienil) zircônio A_n ; dimetil silil-(1,2,3,4-tetra metil ciclopenta dienil)(1,2-dimetil ciclopenta

25 dienil) zircônio A_n ; dimetil silil-(1,2,3,4-tetra metil ciclopenta dienil) (2-metil ciclopenta dienil) zircônio A_n ; dimetil silil ciclopenta dienil indenil zircônio A_n ; dimetil silil-(2-metil indenil) (fluorenil) zircônio A_n ; difenil silil-(1,2,3,4-tetra metil ciclopenta dienil) (3-propil ciclopenta dienil) zircônio A_n ; dimetil silil-(1,2,3,4-tetra metil ciclopenta dienil) (3-t-butil ciclopenta dienil) zircônio A_n ; dimetil

30 germil-(1,2-dimetil ciclopenta dienil) (3-isopropil ciclopenta dienil) zircônio A_n ; dimetil silil-(1,2,3,4-tetra metil ciclopenta dienil) (3-metil ciclopenta dienila) zircônio A_n ; difenil metilideno-(ciclopenta dienil) (9-fluorenil) zircônio A_n ; difenil

metilideno ciclopenta dienil indenil zircônioA_n; isopropilideno bis-ciclopenta dienil zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil) (9-fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno-(3-metil ciclopenta dienil) (9-fluorenil) zircônioA_n; etileno bis-(9-fluorenil) zircônioA_n; etileno bis-(1-indenil) zircônioA_n; etileno bis-(1-indenil) zircônioA_n; etileno bis-(2-metil-1-indenil) zircônioA_n; etileno bis-(2-metil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônioA_n; etileno bis-(2-propil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônioA_n; etileno bis-(2-isopropil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônioA_n; etileno bis-(2-butil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônioA_n; etileno bis-(2-isobutil-4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônioA_n; dimetil silil-(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônioA_n; difenil-(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônioA_n; etileno bis-(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(9-fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(1-indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-metil indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-propil indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-butil indenil) zircônioA_n; difenil silil bis-(2-metil indenil) zircônioA_n; difenil silil bis-(2-propil indenil) zircônioA_n; difenil silil bis-(2-butil indenil) zircônioA_n; dimetil germil bis-(2-metil indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-tetraidro indenil zircônioA_n; dimetil silil bis-tetra metil ciclopenta dienil zircônioA_n; dimetil silil-(ciclopenta dienil) (9-fluorenil) zircônioA_n; difenil silil (ciclopenta dienil) (9-florenil) zircônioA_n; difenil silil bis-indenil zircônioA_n; ciclo trimetileno silil tetra metil ciclopenta dienil ciclopenta dienil zircônioA_n; ciclo tetra metileno silil tetra metil ciclopenta dienil ciclopenta dienil zircônioA_n; ciclo trimetileno silil (tetra metil ciclopenta dienil) (2-metil indenil) zircônioA_n; ciclo trimetileno silil (tetra metil ciclopenta dienil) (3-metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; ciclo trimetileno silil bis-(2-metil indenil) zircônioA_n; ciclo trimetileno silil (tetra metil ciclopenta dienil) (2,3,5-trimetil ciclopenta dienil) zircônioA_n; ciclo trimetileno silil bis(tetra metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (N-t-butil amido) titânioA_n; bis-ciclopenta dienil cromoA_n; bis-ciclopenta dienil zirconioA_n; bis-(n-butil ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-(n-dodecil ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-etil ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-isobutil ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-isopropil ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-metil ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-octil ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-(n-pentil ciclopenta dienil)

zircônioA_n; bis-(n-propil ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-trimetil silil ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-(1,3-bis-(trimetil silil) ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-(1-etil-2-metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-(1-etil-3-metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-penta metil ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-penta metil ciclopenta dienil zircônioA_n; bis-(1-propil-3-metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-(1-n-butyl-3-metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-(1-isobutyl-3-metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-(1-propil-3-butyl ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-(1,3-n-butyl ciclopenta dienil) zircônioA_n; bis-(4,7-dimetil indenil) zircônioA_n; bis-indenil zircônioA_n; bis-(2-metil indenil) zircônioA_n; ciclopenta dienil indenil zircônioA_n; bis-(n-propil ciclopenta dienil) háfnioA_n; bis-(n-butyl ciclopenta dienil) háfnioA_n; bis-(n-pentil ciclopenta dienil) háfnioA_n; (n-propil ciclopenta dienil) (n-butyl ciclopenta dienil) háfnioA_n; bis-[(2-trimetil silil etil) ciclopenta dienil] háfnioA_n; bis-(trimetil silil ciclopenta dienil) háfnioA_n; bis-(2-n-propil indenil) háfnioA_n; bis-(2-n-butyl indenil) háfnioA_n; dimetil silil bis-(n-propil ciclopenta dienil) háfnioA_n; dimetil silil bis-(n-butyl ciclopenta dienil) háfnioA_n; bis-(9-n-propil fluorenil) háfnioA_n; bis-(9-n-butyl fluorenil) háfnioA_n; (9-n-propil fluorenil) (2-n-propil indenil) háfnioA_n; bis-(1-n-propil-2-metil ciclopenta dienil) háfnioA_n; (n-propil ciclopenta dienil) (1-n-propil-3-n-butyl ciclopenta dienil) háfnioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo propil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo butil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo pentil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo hexil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo heptil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo octil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo nonil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo decil amido titânioA_n;

Dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo undecil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo dodecil amido titânioA_n; dimetil silil tetra metil ciclopenta dienila (s-butyl amido) titânioA_n; dimetil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-octil amido) titânioA_n; dimetil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-decil amido) titânioA_n; dimetil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-octa decil amido) titânioA_n; dimetil silil bis-(ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(tetra metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-

(metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(dimetil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil-(2,4-dimetil ciclopenta dienil) (3',5'-dimetil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil-(2,3,5-trimetil ciclopenta dienil) (2',4',5'-dimetil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(t-butil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(trimetil silil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-trimetil silil-4-t-butil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(4,5,6,7-tetraidro indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-metil indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2,4-dimetil indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2,4,7-trimetil indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-metil-4-fenil indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-etil-4-fenil indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(benz[e]indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-metil benz[e] indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(benz[f] indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(2-metil benz[f] indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(3-metil benz[f] indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-ciclopenta[cd] indenil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(tetra metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(metil ciclopenta dienil) zircônioA_n; dimetil silil bis-(dimetil ciclopenta dienil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil indenil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil-2,7-di-t-butil fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil-3-metil fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil-4-metil fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil octaidro fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno (metil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno (dimetil ciclopenta dienil) fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno tetra metil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; difenil metileno (ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; difenil metileno (ciclopenta dienil indenil) zircônioA_n; difenil metileno (ciclopenta dienil-2,7-di-t-butil fluorenil) zircônioA_n; difenil metileno (ciclopenta dienil-3-metil fluorenil) zircônioA_n; difenil metileno (ciclopenta dienil-4-metil fluorenil) zircônioA_n; difenil metileno (ciclopenta dienil octaidro fluorenil) zircônioA_n; difenil metileno (metil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; difenil metileno (dimetil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; difenil metileno (tetra metil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (ciclopenta dienil indenil) zircônioA_n; ci-

clo hexilideno (ciclopenta dienil-2,7-di-t-butil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (ciclopenta dienil-3-metil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (ciclopenta dienil-4-metil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (ciclopenta dienil octaidro fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (metil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (dimetil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (tetra metil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (ciclopenta dienil indenil) zircônioA_n; dimetil silil (ciclopenta dienil-2,7-di-t-butil fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (ciclopenta dienil-3-metil fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (ciclopenta dienil-4-metil fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (ciclopenta dienil octaidro fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (metil ciclopentano dienil fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (dimetil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (tetra metil ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil indenil) zircônioA_n; isopropilideno (ciclopenta dienil-2,7-di-t-butil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; ciclo hexilideno (ciclopenta dienil-2,7-di-t-butil fluorenil) zircônioA_n; dimetil silil (ciclopenta dienil fluorenil) zircônioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo propil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo butil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo pentil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo hexil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo heptil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo octil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo nonil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo decil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo undecil amido titânioA_n; metil fenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo dodecil amido titânioA_n; metil fenil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (sec-butil amido) titânioA_n; metil fenil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-octil amido) titânioA_n; metil fenil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-decil amido) titânioA_n; metil fenil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-octa decil amido) titânioA_n; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo propil amido titânioA_n; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo butil amido titânioA_n; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo

pentil amido titânio A_n ; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo hexil amido titânio A_n ; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo heptil amido titânio A_n ; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo octil amido titânio A_n ; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo nonil amido titânio A_n ; difenil silil tetra metil
 5 ciclopenta dienil ciclo decil amido titânio A_n ; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo undecil amido titânio A_n ; difenil silil tetra metil ciclopenta dienil ciclo dodecil amido titânio A_n ; difenil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (sec-butil amido) titânio A_n ; difenil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-octil amido) titânio A_n ; difenil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-decil amido) titânio A_n ; e di-
 10 fenil silil (tetra metil ciclopenta dienil) (n-octa decil amido) titânio A_n .

Em uma ou mais modalidades, o composto metal de transição inclui ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetraidro indenila, CpFlu, alquilas, arilas, amidas ou suas combinações. Em uma ou mais modalidades, o composto de metal de transição inclui um dicloreto de metal de transição, dimeti-
 15 la ou hidreto. Em uma ou mais modalidades, o composto de metal de transição pode ter simetria C_1 , C_s ou C_2 , por exemplo. Em uma modalidade específica, o composto de metal de transição inclui rac-dicloreto de dimetil silanil bis-(2-metil-4-fenil-1-indenil) zircônio.

Uma ou mais modalidades ainda podem incluir contato de suporte fluorado com uma pluralidade de compostos catalisadores (por exemplo, um catalisador bimetálico). Como aqui usado, o termo "catalisador bimetálico" significa qualquer composição, mistura ou sistema que inclui pelo menos dois compostos catalisadores diferentes, cada um tendo um grupo metal diferente. Cada composto catalisador pode residir sobre uma partícula suporte
 20 simples de modo que o catalisador bimetálico é um catalisador bimetálico suportado. Entretanto, o termo catalisador bimetálico também inclui amplamente um sistema ou mistura em que um dos catalisadores reside sobre uma coleção de partículas suportes e um outro catalisador reside sobre uma
 25 outra coleção de partículas suportes. A pluralidade de componentes catalisadores pode incluir qualquer componente catalisador conhecido por aqueles versados na técnica, tanto quanto pelo menos um daqueles componentes catalisadores incluir um composto de metal de transição como aqui des-
 30

crito.

Como demonstrado nos exemplos que se seguem, contato de suporte fluorado com o ligante de metal de transição através dos processos aqui descritos (por exemplo, tendo o pKa aqui descrito) resulta inesperadamente em uma composição catalisadora suportada que é ativa sem processos de alquilação (por exemplo, contato do componente catalisador com um composto organo metálico, tal como MAO). Ainda, as modalidades da invenção provêm processos que exibem aumentada atividade sobre processos utilizando sistemas catalisadores baseados em MAO.

A ausência de substâncias, como MAO, geralmente resulta em menores custos de produção de polímero na medida em que alumoxanos são compostos caros. Ainda, alumoxanos são geralmente compostos instáveis que são geralmente estocados em estocagem fria. Entretanto, modalidades da presente invenção inesperadamente resultam em uma composição catalisadora que pode ser estocada em temperatura ambiente por períodos de tempo (por exemplo, até 2 meses) e então usadas diretamente em reações de polimerização. Tal habilidade de estocagem ainda resulta em aperfeiçoada variabilidade de catalisador quando uma grande batelada de material suporte pode ser preparada e contatada com uma variedade de compostos de metais de transição (que podem ser formados em pequenas quantidades e otimizados baseados no polímero a ser formado).

Em adição, é contemplado que polimerizações ausentes de ativadores alumoxano resultam em mínimo lixiviamento/incrustação comparadas com sistemas baseados em alumoxano. Entretanto, modalidades da invenção geralmente proporcionam processos em que alumoxanos podem ser incluídos sem prejuízo.

Opcionalmente, o suporte fluorado e/ou o composto de metal de transição podem ser contatados com um segundo composto contendo alumínio antes de contato um com o outro. Em uma modalidade, o suporte fluorado é contatado com o segundo composto contendo alumínio antes de contato com o composto de metal de transição. Alternativamente, o suporte fluorado pode ser contatado com o composto de metal de transição na presença

do segundo composto contendo alumínio.

Por exemplo, o contato pode ocorrer através de contato de suporte fluorado com o segundo composto contendo alumínio em uma temperatura de reação de cerca de 0°C a cerca de 150°C ou de cerca de 20°C a cerca de 100°C por um tempo de cerca de 10 minutos a cerca de 5 horas ou de cerca de 30 minutos a cerca de 120 minutos, por exemplo.

O segundo composto contendo alumínio pode incluir um composto orgânico de alumínio. O composto orgânico de alumínio pode incluir TEAl, TIBAl, MAO ou MMAO, por exemplo. Em uma modalidade, o composto orgânico de alumínio pode ser representado pela fórmula AlR_3 , em que cada R é selecionado independentemente de alquilas, arilas, ou suas combinações.

Em uma modalidade, a razão em peso da sílica para o segundo composto contendo alumínio ($Si:Al^{2+}$) é geralmente de cerca de 0,01:1 a cerca de 10:1 ou de cerca de 0,05:1 a cerca de 8:1, por exemplo.

Embora tenha sido observado que contato de suporte fluorado com o segundo composto de alumínio resulta em um catalisador tendo atividade aumentada, é contemplado que o segundo composto contendo alumínio pode contatar o composto de metal de transição. Quando o segundo composto contendo alumínio contata o composto metal de transição, a razão em peso do segundo composto contendo alumínio para metal de transição ($Al^{2+}:M$) é de cerca de 0,1:1 a cerca de 5000:1 ou de cerca de 1:1 a cerca de 1000:1, por exemplo.

Opcionalmente, o suporte fluorado pode ser contatado com um ou mais compostos eliminadores antes de ou durante a polimerização. O termo "compostos seqüestrantes" é pretendido para incluir aqueles compostos efetivos para remoção de impurezas (por exemplo, impurezas polares) do subsequente ambiente de reação de polimerização. Impurezas podem ser inadvertidamente introduzidas com qualquer um dos componentes de reação de polimerização, particularmente com solvente, monômero e alimentação de catalisador, e afetar adversamente atividade e estabilidade de catalisador. Tais impurezas podem resultar na diminuição, ou mesmo na e-

liminação de atividade catalítica, por exemplo. As impurezas polares ou venenos de catalisadores podem incluir água, oxigênio e impurezas metálicas, por exemplo.

O composto seqüestrante pode incluir um excesso do primeiro ou segundo composto de alumínio descrito acima, ou pode ser compostos orgânicos metálicos conhecidos adicionais, tais como compostos organometálicos de Grupo 13. Por exemplo, os compostos de eliminação podem incluir alumínio trietila (TMA), alumínio triisobutila (TIBAl), metil alumoxano (MAO), isobutil alumoxano e alumínio tri-n-octila. Em uma modalidade específica, o composto seqüestrante é TIBAl.

Em uma modalidade, a quantidade de composto seqüestrante é minimizada durante polimerização para aquela quantidade efetiva para aperfeiçoar atividade e evitada totalmente se as alimentações e meio de polimerização podem ser suficientemente livres de impurezas. Em uma outra modalidade, o processo não inclui qualquer composto seqüestrante, tais como modalidades empregando segundos compostos de alumínio, por exemplo.

Processos de Polimerização

Como aqui indicado, sistemas catalisadores são usados para formação de composições de poliolefina. Uma vez o sistema catalisador é preparado, como descrito acima e/ou como conhecido por aqueles versados na técnica, uma variedade de processos podem ser realizados usando esta composição. O equipamento, condições de processo, reagentes aditivos, e outros materiais usados em processos de polimerização irão variar em um dado processo, dependendo da desejada composição e das propriedades do polímero sendo formado. Tais processos podem incluir fase de solução, fase de gás, fase de pasta, fase de volume, processos de alta pressão ou suas combinações, por exemplo. (Ver, Patente U.S. Nº 5,525,678, Patente U.S. Nº 6,420,580, Patente U.S. Nº 6,380,328, Patente U.S. Nº 6,359,072, Patente U.S. Nº 6,346,586, Patente U.S. Nº 6,340,730, Patente U.S. Nº 6,339,134, Patente U.S. Nº 6,300,436, Patente U.S. Nº 6,274,684, Patente U.S. Nº 6,271,323, Patente U.S. Nº 6,248,845, Patente U.S. Nº 6,245,868, Patente U.S. Nº 6,245,705, Patente U.S. Nº 6,242,545, Patente U.S. Nº

6,211,105, Patente U.S. Nº 6,207,606, Patente U.S. Nº 6,180,735 e Patente U.S. Nº 6,147,173, que são aqui incorporadas por referência).

Em certas modalidades, os processos descritos acima geralmente incluem polimerização de monômeros olefina para formação de polímeros.

5 Os monômeros olefina podem incluir monômeros olefina C_{2-30} , ou monômeros olefina C_{2-12} (por exemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, metil penteno, hexeno, octeno, e deceno), por exemplo. Outros monômeros incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas C_{4-18} , dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, monômeros vinila, e olefinas cíclicas, por exemplo. Exemplos não-limitantes de outros monômeros podem incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinil benzo ciclobutano, estireno, estireno substituído com alquila, etilideno norborneno, dicitopentadieno e ciclopenteno, por exemplo. O polímero formado pode incluir homopolímeros, copolímeros, ou terpolímeros, por exemplo.

15 Exemplos de processos de solução são descritos em Patente U.S. Nº 4,271,060, Patente U.S. Nº 5,001,205, Patente U.S. Nº 5,236,998 e Patente U.S. Nº 5,589,555, que são aqui incorporadas por referência.

Um exemplo de um processo de polimerização de fase gasosa inclui um sistema de ciclo contínuo, em que uma corrente de gás de ciclo (de outro modo conhecida como uma corrente de reciclagem ou meio fluidizante) é aquecida em um reator através de calor de polimerização. O calor é removido da corrente de gás de ciclo em uma outra parte do ciclo através de um sistema de resfriamento externo ao reator. A corrente de gás de ciclo contendo um ou mais monômeros pode ser continuamente ciclada através de um leito fluidizado na presença de um catalisador sob condições reativas. A corrente de gás de ciclo é geralmente retirada do leito fluidizado e reciclada de volta no reator. Simultaneamente, o produto polímero pode ser retirado do reator e do monômero novo pode ser adicionado para repor o monômero polimerizado. A pressão de reator em um processo de fase gasosa pode variar de cerca de 790,8 kPa a cerca de 3.548,7 kPa (100 psig a cerca de 500 psig), ou de cerca de 1.480,3 kPa a cerca de 2.859,2 kPa (200 psig a cerca de 400 psig) ou de cerca de 1.825,0 kPa a cerca de 2.514,5 kPa (250

psig a cerca de 350 psig), por exemplo. A temperatura de reator em um processo de fase gasosa pode variar de cerca de 30°C a cerca de 120°C, ou de cerca de 60°C a cerca de 115°C, ou de cerca de 70°C a cerca de 110°C ou de cerca de 70°C a cerca de 95°C, por exemplo. (Ver, por exemplo, Patente U.S. Nº 4,543,399, Patente U.S. Nº 4,588,790, Patente U.S. Nº 5,028,670, Patente U.S. Nº 5,317,036, Patente U.S. Nº 5,352,749, Patente U.S. Nº 5,405,922, Patente U.S. Nº 5,436,304, Patente U.S. Nº 5,456,471, Patente U.S. Nº 5,462,999, Patente U.S. Nº 5,616,661, Patente U.S. Nº 5,627,242, Patente U.S. Nº 5,665,818, Patente U.S. Nº 5,677,375 e Patente U.S. Nº 5,668,228, que são aqui incorporadas por referência). Em uma modalidade, o processo de polimerização é um processo de fase gasosa e o composto de metal de transição usado para formar a composição catalisadora suportada é CpFlu.

Processos de fase de pasta geralmente incluem formação de uma suspensão de polímero em partículas, sólidas em um meio de polimerização líquido, ao qual monômeros e opcionalmente hidrogênio, junto com catalisador, são adicionados. A suspensão (que pode incluir diluentes) pode ser intermitente ou continuamente removida do reator em que os componentes voláteis podem ser separados do polímero e reciclados, opcionalmente após uma destilação, para o reator. O diluente liquefeito empregado no meio de polimerização pode incluir um alcano C₃₋₇ (por exemplo, hexano ou isobuteno), por exemplo. O meio empregado é geralmente líquido sob as condições de polimerização e relativamente inerte. Um processo de fase de volume é similar àquele de um processo de fase de pasta. Entretanto, um processo pode ser um processo de volume, um processo de pasta ou um processo de pasta de volume, por exemplo.

Em uma modalidade específica, um processo de pasta ou um processo de volume pode ser realizado continuamente em um ou mais reatores de circuito. O catalisador, como pasta ou como um pulverizado de escoamento livre seco, pode ser injetado regularmente para o circuito de reator, que pode ele próprio ser enchido com pasta circulante de partículas de polímero crescendo em um diluente, por exemplo. Opcionalmente, hidrogê-

5 nio pode ser adicionado ao processo, tal como para controle de peso molecular do resultante polímero. O reator de circuito pode ser mantido em uma pressão de cerca de 2,7 mPa (27 bar) a cerca de 4,5 mPa (45 bar) e uma temperatura de cerca de 38°C a cerca de 121°C, por exemplo. Calor de reação pode ser removido através de parede de circuito via qualquer processo conhecido por aqueles versados na técnica, tal como via uma tubulação de camisa dupla.

10 Alternativamente, outros tipos de processos de polimerização podem ser usados, como reatores agitados em série, paralelo ou suas combinações, por exemplo. Com remoção do reator, o polímero pode ser passado para um sistema de recuperação de polímero para ainda processamento, tal como adição de aditivos e/ou extrusão, por exemplo.

Produto Polímero

15 Os polímeros (e suas combinações) formados através dos processos aqui descritos podem incluir, mas não são limitados a, polietileno de baixa densidade linear, elastômeros, plastômeros, polietilenos de alta densidade, polietilenos de baixa densidade, polietilenos de densidade média, polipropileno (por exemplo, sindiotático, atático e isotático), copolímeros de polipropileno, copolímeros de etileno - propileno randômicos e copolímeros de impacto, por exemplo.

20 Em uma modalidade, o polímero inclui polipropileno sindiotático. O polipropileno sindiotático pode ser formado por uma composição catalisadora suportada incluindo CpFlu como o composto de metal de transição.

25 Em uma modalidade, o polímero inclui polipropileno isotático. O polipropileno isotático pode ser formado por uma composição catalisadora suportada incluindo dicloreto de 2-metil-4-fenil-1-indenil) zircônio como o composto de metal de transição. Por exemplo, a taticidade pode ser pelo menos de 97%.

30 Em uma modalidade, o polímero inclui uma distribuição de peso molecular bimodal. O polímero de distribuição de peso molecular bimodal pode ser formado através de uma composição catalisadora suportada incluindo uma pluralidade de compostos de metais de transição.

Em uma ou mais modalidades, o polímero tem uma distribuição de peso molecular estreita (por exemplo, uma distribuição de peso molecular de cerca de 2 a cerca de 4). Em uma outra modalidade, o polímero tem uma ampla distribuição de peso molecular (por exemplo, uma distribuição de peso molecular de cerca de 4 a cerca de 25).

Aplicação de Produto

Os polímeros e suas combinações são úteis em aplicações conhecidas por aqueles versados na técnica, tais como operações de formação (por exemplo, filme, folha, tubo e extrusão e coextrusão de fibra assim como moldagem de sopro, moldagem de injeção e moldagem rotatória). Filmes incluem filmes soprados ou moldados formados por coextrusão ou através de laminação útil como filme de contração, filme unido, filme de estiramento, filmes de selagem, filmes orientados, embalagem de lanche, sacos de trabalho pesado, sacos de mercearia, embalagem de alimento congelado e cozido, embalagem médica, forros industriais, e membranas, por exemplo. Em aplicação de contato com alimento e contato não-alimento. Fibras incluem rotação de fuso, rotação de solução e operações de fibra de sopro de fusão para uso em forma tecida ou não-tecida para fabricar filtros, tecidos de fralda, roupas médicas e geotexteis, por exemplo. Artigos extrudados incluem tubulação médica, revestimentos de fios e cabos, geomembranas e forros de tanques, por exemplo. Artigos moldados incluem construções de camada simples e múltiplas na forma de garrafas, tanques, grandes artigos ociosos, recipientes de alimento rígidos e brinquedos, por exemplo.

Exemplos

Como usado nos exemplos, o segundo suporte tipo "sílica P-10" refere-se a sílica que foi obtida de Fuji Sylisia Chemical LTD (grau: Cariat P-10, 20 μm), tal sílica tendo uma área de superfície de 281 m^2/g , um volume de poro de 1,41 mL/g , um tamanho de partícula médio de 20,5 μm e um pH de 6,3. Sílica P-10 não-modificada é aqui referida como Suporte Tipo "A".

Suporte Tipo "B" como aqui usado é Al_2O_3 não-modificado.

Suporte Tipo "C" refere-se a alumina-sílica que foi obtida de Fuji Sylisia Chemical LTD, tal sílica incluindo 4,8% em peso de Al_2O_3 e tendo

uma área de superfície de 260 m²/ g, um volume de poro de 1,3 mL/g, um tamanho de partícula médio de 20,5 µm e um pH de 6,5.

Suporte Tipo "D" refere-se a alumina-sílica que foi obtida de Fuji Sylisia Chemical LTD, tal sílica incluindo 4,7% em peso de Al₂O₃ e tendo
5 uma área de superfície de 261 m²/ g, um volume de poro de 1,12 mL/g, um tamanho de partícula médio de 20,9 µm e um pH de 5,9.

Suporte Tipo "E" refere-se a alumina-sílica que foi obtida de Fuji Sylisia Chemical LTD, tal sílica incluindo 5,3% em peso de Al₂O₃ e tendo
10 uma área de superfície de 213 m²/ g, um volume de poro de 1,24 mL/g, um tamanho de partícula médio de 21,13 µm e um pH de 7,8.

Suporte Tipo "F" refere-se a alumina-sílica que foi obtida de Fuji Sylisia Chemical LTD, tal sílica incluindo 7,5% em peso de Al₂O₃ e tendo
uma área de superfície de 253 m²/ g, um volume de poro de 1,16 mL/g, um tamanho de partícula médio de 20,4 µm e um pH de 8,6.

15 Suporte Tipo "G" refere-se a alumina-sílica que foi obtida de Fuji Sylisia Chemical LTD, tal sílica incluindo 7,7% em peso de Al₂O₃ e tendo uma área de superfície de 396 m²/ g, um volume de poro de 1,11 mL/g, um tamanho de partícula médio de 31,7 µm e um pH de 8,8.

Suporte Tipo "H" refere-se a alumina-sílica que foi obtida de Fuji
20 Sylisia Chemical LTD, tal sílica incluindo 7,5% em peso de Al₂O₃ e tendo uma área de superfície de 418 m²/ g, um volume de poro de 1,16 mL/g, um tamanho de partícula médio de 31,7 µm e um pH de 8,3.

Suporte Tipo "I" refere-se a alumina-sílica que foi obtida de Fuji Sylisia Chemical LTD, tal sílica incluindo 1,3% em peso de Al₂O₃ e tendo
25 uma área de superfície de 264 m²/ g, um volume de poro de 1,3 mL/g, um tamanho de partícula médio de 21,7 µm e um pH de 6,7.

Suporte Tipo "J" refere-se a alumina-sílica que foi obtida de Fuji Sylisia Chemical LTD, tal sílica incluindo 13% em peso de Al₂O₃ e tendo uma
30 área de superfície de 400 m²/ g, um volume de poro de 1,2 mL/g, um tamanho de partícula médio de 76 µm.

Suportes de alumina-sílica fluorados foram preparados pela adição de 10,0 g da correspondente alumina-sílica a um frasco de fundo redon-

do de 250 mL incluindo 31,4 mL de água em temperatura ambiente. A preparação ainda incluiu dissolução de 1,0 g de $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ em 8,6 mL de água e adição de solução ao frasco de fundo redondo. A resultante pasta foi misturada através de agitação do frasco por cerca de 2 minutos. A água restante

5 foi removida sob vácuo (30in. Hg) a 90°C.

Os resultantes sólidos brancos de escoamento livre foram colocados em uma pequena placa de vidro e aquecidos em um forno mufla a 400°C por 3 horas. Os sólidos quentes foram vertidos em um frasco de fundo redondo shlenk, 1-gargalo, 250 mL, quente. O frasco foi então tapado

10 com um septo de borracha e colocado sob vácuo por cerca de 15 a 20 minutos. O frasco foi então estocado sob nitrogênio.

Exemplo 1:

Primeiro, indicação de ativação metalloceno foi testada através de obtenção de pasta de cada material suporte em tolueno. A preparação de

15 sistemas catalisadores suportados foi então obtida através de mistura de um material suporte com rac-dicloreto de dimetil silanil bis-(2-metil-4-fenil-1-indenil) zircônio, agitando e deixando o resultante sólido depositar. Os sólidos resultantes foram então verificados para cor. As espécies ativas (sólido) são geralmente vermelho escuro. Os resultados de tais testes são ilustrados

20 na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Corrida Nº	Tipo de Suporte	Tipo de contra-íon de suporte	pH de suporte	Processo de Fluoração	Cor de metalloceno suportado*
1	Não-suportado				Amarelo
2	A	H	6.3		Amarelo
3	A	H	6.3	6% de agente-F, processo-F1	Amarelo
4	B				Amarelo
5	B			6% de agente-F, processo-F1	Amarelo

Corrida Nº	Tipo de Suporte	Tipo de contra-íon de suporte	pH de suporte	Processo de Fluoração	Cor de metaloceno suportado*
6	C	H	6.5	No	Amarelo
7	C	H	6.5	6% de agente-F, processo-F1	Vermelho
8	C	H	6.5	6% de agente-F, processo-F2	Vermelho
9	D	H	5.9	Não	Amarelo
10	D	H	5.9	66% de agente-F, processo-F2	Vermelho
11	E	H	7.8	Não	Amarelo
12	E	H	7.8	6% de agente-F, processo-F2	Vermelho
13	F	Na	8.6	Não	Amarelo
14	F	Na	8.6	6% de agente-F, processo-F2	Vermelho
14	F	Na	8.6	6% de agente-F, processo-F2	Vermelho
15	G	Na, H	8.8	Não	Amarelo
16	G	Na, H	8.8	6% de agente-F, processo-F1	Vermelho
17	H	Na, NH ₃	8.3	Não	Amarelo
18	H	Na, NH ₃	8.3	6% de agente-F, processo-F1	Vermelho
19	C	H	6.5	10% de agente-F, processo-F2	N/A
20	I	-	6.7	Não	N/A

Corrida Nº	Tipo de Suporte	Tipo de contra-íon de suporte	pH de suporte	Processo de Fluoração	Cor de metaloceno suportado*
21	I	-	6.7	6% de agente-F, processo-F2	N/A
22	H	Na, NH ₃	8.3	10% de agente-F, processo-F1	N/A
23	J	-	-	Não	N/A
24	J	-	-	10% de agente-F, processo-F2	N/A
25	J	-	-	15% de agente-F, processo-F2	N/A

* Cor vermelha indica formação de cátion com o metaloceno

Os sistemas catalisadores não-fluorados não mostram uma indicação de espécies ativas. Ainda, os sistemas catalisadores incluindo somente sílica ou alumina foram ausentes de uma indicação de espécies ativas.

- 5 Entretanto, os suportes alumina-sílica fluorados exibiram uma cor vermelha ou laranja, uma indicação de espécies ativas.

Exemplo 2:

- 10 Primeiro cerca de 0,30 g de cada suporte foi pesado em um frasco de tampa de aparafusar de 20 mL e 5 mL de solução indicadora de vermelho de metila (0,5 mg de vermelho de metila em 250 mL de isohexano) foram adicionados para formar um sólido ácido vermelho. O sólido foi então titulado com uma solução 0,12 N de n-butil amina em isohexano. Titulação foi continuada até a cor vermelha dos sólidos desaparecer. Os resultados de cada teste são ilustrados na Tabela 2 abaixo.

- 15 Tabela 2

Corrida Nº	Tipo de Suporte	Amostra (g)	n-butil amina 0,1 N em isohexano (mL)	Ácido equivalente/g de suporte ⁽¹⁾
1	I	0.315	0.95	3.62E-04
2	C	0.308	1.19	4.64E-04

Corrida Nº	Tipo de Suporte	Amostra (g)	n-butil amina 0,1 N em isohexano (mL)	Ácido equivalente/g de suporte ⁽¹⁾
3	F	0.309	0.85	3.30E-04
4	G	0.300	0.80	3.20E-04
5	J	0.309	1.45	5.63E-04
6	I	0.308	1.40	5.45E-04
7	C	0.307	1.65	6.45E-04
8	C	0.304	1.25	4.93E-04
9	F	0.307	1.50	5.86E-04
10	F	0.307	1.40	5.47E-04
11	J	0.303	1.95	7.72E-04
12	J	0.300	1.75	7.00E-04

1) Medição de acidez de superfície foi realizada de acordo com o processo descrito por B.C. Roy, M.S. Rahman e M.A. Tahman, Journal of Applied Sciences 5(7):1275-1278, 2005 com menores modificações em que o solvente alifático usado foi isohexano ao invés de hexano.

5 Exemplo 3:

Os sistemas catalisadores suportados de Exemplos 1 e 2 foram contatados com monômero propileno para formar polímero (em 6X reator paralelo ou reator de bancada de 2L, 170 g de propileno, 67°C). As condições de polimerização e resultados de cada polimerização seguem na Tabela 3.

- Os sistemas catalisadores ausentes o metaloenio ativado (cor amarela para teste de ativação) não mostram quaisquer atividades em polimerização de propileno. Inesperadamente, foi verificado que somente suportes de alumina-sílica fluorados tendo um pH de menos que cerca de 8,0 são
- 5 ativos em polimerização de propileno.

Embora o citado anteriormente seja direcionado a modalidades da presente invenção, outras e ainda modalidades da invenção podem ser imaginados sem se fugir de seu escopo básico e o seu escopo é determinado pelas reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalisador compreendendo:

um material suporte inorgânico compreendendo uma seqüência de ligação selecionada de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e suas combinações, em que o material suporte inorgânico compreende uma resistência ácida (pKa) de menos que cerca de 4,8; e

um composto metal de transição, em que o composto metal de transição é representado pela fórmula $[L]_mM[A]_n$; em que L é um ligante volumoso, A é um grupo de saída, M é um metal de transição e m e n são tais que uma valência ligante total corresponde a uma valência de metal de transição.

2. Sistema de acordo com a reivindicação 1, em que o material suporte inorgânico compreende uma acidez de superfície de pelo menos 0,3 mmol/g.

3. Sistema de acordo com a reivindicação 1, em que o sistema catalisador compreende uma razão em peso de sílica para alumínio de cerca de 0,01:1 a cerca de 1000:1 e uma razão em peso de flúor para sílica de cerca de 0,001:1 a cerca de 0,3:1.

4. Sistema de acordo com a reivindicação 1, em que o sistema catalisador compreende uma razão molar de flúor para alumínio (Al^1) de cerca de 1:1.

5. Sistema de acordo com a reivindicação 1, em que o sistema catalisador compreende de cerca de 0,1% em peso a cerca de 5% em peso de composto metal de transição.

6. Sistema de acordo com a reivindicação 1, em que o sistema catalisador é ativo para polimerização ausente alquilação.

7. Sistema de acordo com a reivindicação 1, em que o material suporte inorgânico compreende um pH de menos que cerca de 7,5.

8. Processo de formação de um sistema catalisador compreendendo:

provimento de um material suporte inorgânico compreendendo uma seqüência de ligação selecionada de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F

e suas combinações, em que o material suporte inorgânico compreende uma resistência ácida (pKa) de menos que cerca de 4,8; e

contato de material suporte inorgânico com um composto metal de transição para formar o sistema catalisador, em que o composto metal de transição é representado pela fórmula $[L]_mM[A]_n$; em que L é um ligante volumoso, A é um grupo de saída, M é um metal de transição e m e n são tais que uma valência ligante total corresponde a uma valência de metal de transição.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que o material suporte inorgânico compreende uma acidez de superfície de pelo menos 0,3 mmol/g.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a composição suporte inorgânica é formada através de formação simultânea de SiO_2 e Al_2O_3 e contato de SiO_2 e Al_2O_3 com um agente de fluoração.

11. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a composição suporte inorgânica é formada por contato de um composto contendo sílica com um agente de fluoração e então com um composto orgânico contendo alumínio, em que o composto orgânico contendo alumínio é representado pela fórmula AlR_3 e em que cada R é independentemente selecionado de alquilas, arilas e suas combinações.

12. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a composição suporte inorgânica é formada por contato de composto contendo sílica com um composto contendo alumínio e então com um agente de fluoração, em que o composto contendo alumínio é representado pela fórmula AlR_3 e em que cada R é selecionado independentemente de alquilas, arilas e suas combinações.

13. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a composição suporte inorgânica é formada por provimento de um suporte de alumina-sílica e contatando o suporte de alumina-sílica com um agente de fluoração.

14. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a composição suporte inorgânica é formada através de provimento de um suporte

de sílica e contactando o suporte de sílica com um agente de fluoração representado pela fórmula R_nAlF_{3-n} , em que cada R é selecionado independentemente de alquilas, arilas e suas combinações e n é 1 ou 2.

5 15. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a composição suporte inorgânica é contactada com o composto metal de transição na presença de um segundo composto contendo alumínio representado pela fórmula AlR_3 , em que cada R é selecionado independentemente de alquilas, alcóxidos, arilas, arilóxidos, halogênios ou suas combinações.

10 16. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que o segundo composto contendo alumínio compreende alumínio triisobutila.

17. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que o contato da composição suporte inorgânica e o composto de metal de transição ocorre em proximidade de contato com um monômero olefina.

15 18. Processo de formação de poliolefinas compreendendo:
introdução de um material suporte inorgânico para uma zona de reação, em que o material suporte inorgânico compreende uma seqüência de ligação selecionada de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e suas combinações e uma resistência ácida (pKa) de menos que cerca de 4,8;

20 introdução de um composto de metal de transição para a zona de reação;

contato de composto de metal de transição com o material suporte inorgânico para ativação/heterogeneização *in situ* do composto de metal de transição para formar um sistema catalisador;

25 introdução de um monômero olefina para a zona de reação; e
contato de sistema catalisador com o monômero olefina para formar uma poliolefina.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o material suporte inorgânico compreende uma acidez de superfície de pelo menos 0,3 mmol/g.

30 20. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o sistema catalisador contata o monômero olefina na presença de um composto alumínio alquila.

21. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o composto alumínio alquila compreende alumínio triisobutila.

22. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o monômero olefina é selecionado de uma olefina C_2 ou maior, um dieno conjugado C_4 ou maior e suas combinações.

23. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o composto metal de transição é selecionado de compostos metalloceno compreendendo uma simetria selecionada de C_1 , C_s ou C_2 .

24. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o composto de metal de transição é selecionado de compostos metalloceno, compostos de metal de transição tardio, compostos pós-metalloceno e suas combinações.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLIOLEFINA USANDO CATALISADORES DE METAL DE TRANSIÇÃO FLUORADO TENDO UM BAIXO PH".**

- 5 A presente invenção refere-se a sistemas catalisadores, a polí-
meros e a processos de formação dos mesmos que são aqui descritos. Os
sistemas catalisadores geralmente incluem um material suporte inorgânico
tendo uma sequência de ligação selecionada de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-
O-Al-F e suas combinações, em que o material suporte inorgânico tem uma
10 resistência ácida (pKa) de menos que cerca de 4,8 e um composto de metal
de transição, em que o composto de metal de transição é representado pela
fórmula $[L]_mM[A]_n$, em que L é um ligante volumoso, A é um grupo de saída,
M é um metal de transição e m e n são tais que uma valência ligante total
corresponde a uma valência de metal de transição.