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

(11) PI 0822091-3 B1

BRPI0822091B1

(22) Data do Depósito: 17/12/2008

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO

(51) Int.Cl.: C08F 10/00; C08F 2/34; C08F 2/38; C08F 4/64; C08F 110/02; (...).

(52) CPC: C08F 10/00; C08F 2/34; C08F 2/38; C08F 4/64; C08F 110/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 18/12/2007 US 61/008,009.

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

(72) Inventor(es): MARK W. BLOOD; BRUCE J. SAVATSKY; JOHN H. OSKAM; MARK B. DAVIS; DOUGLAS H. JACKSON; TIMOTHY R. LYNN; DANIEL P. ZILKER.

(86) Pedido PCT: PCT US2008013792 de 17/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/082451 de 02/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/06/2010

(57) Resumo: MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO A presente invenção refere-se a um método para realização de uma reação de polimerização em um reator de polimerização de fase de gás para produzir um polímero bimodal enquanto controlando a atividade de uma composição de catalisador de polimerização bimodal no reator ao controlar a concentração de pelo menos um agente de condensação induzida (ICA) no reator é provido. Em algumas modalidades, o ICA é isopentano (ou outro composto hidrocarbono) e a composição de catalisador bimodal inclui um composto de catalisador contendo Grupo 15 e metal (ou outro catalisador de HMW para polimerização com catálise de uma fração de peso molecular alto do produto) e um composto de catalisador de metaloceno (ou outro catalisador de LMW para polimerização com catálise de uma fração e peso molecular baixo do produto).

"MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO"

Referência cruzada a pedidos relacionados

[0001] O presente pedido reivindica o benefício do No. de Série 61/008.009 depositado em 18 de dezembro de 2007, cujo relatório descritivo é aqui incorporado a título de referência em sua totalidade.

Campo da invenção

[0002] A invenção refere-se em geral ao controle de reações de polimerização de fase de gás. Algumas modalidades da invenção são métodos para controle da atividade de composições de catalisador para catálise de reações de polimerização que produzem produtos de polímero bimodal (por exemplo, polietileno bimodal ou outros produtos de poliolefina) através do controle da concentração de isopentano ou pelo menos outro agente de condensação induzida ("ICA" - *Induced Condensing Agent*) no reator de polimerização.

Antecedentes

[0003] Aqui a expressão "composição de catalisador" significa um catalisador, ou mais de um catalisador, ou sistema de catalisador útil para catálise de uma reação de polimerização.

[0004] Avanços em polimerização e catálise resultaram na capacidade em produzir muitos polímeros novos tendo propriedades física e química aperfeiçoadas úteis em uma ampla variedade de produtos e aplicações superiores. Com o desenvolvimento de novos catalisadores a escolha de processo de polimerização para produção de um polímero particular foi expandida bastante. Também, avanços em tecnologia de polimerização proveram processos mais eficientes, altamente

produtivos e economicamente aprimorados. Ilustrativo desses avanços é o desenvolvimento de tecnologia utilizando sistemas de catalisador de metaloceno e outros sistemas de catalisador tipo metaloceno avançados.

[0005] É comercialmente importante produzir polímeros "bimodais". Um polímero bimodal tem pelo menos uma fração de peso molecular baixo e pelo menos uma fração de peso molecular alto e uma distribuição de peso molecular que determina um peso molecular identificável (relativamente alto) para a fração de peso molecular alto e outro peso molecular identificável (relativamente baixo) para a fração de peso molecular baixo. Um polímero multimodal tem pelo menos duas (por exemplo, duas, três ou mais) frações de peso molecular, e uma distribuição de peso molecular que determina um peso molecular identificável diferente em cada fração de peso molecular. No presente relatório, a expressão "polímero bimodal" significa qualquer polímero na classe ampla de polímeros multimodais, sem importar se o polímero tem apenas duas ou mais de duas frações de peso molecular.

[0006] A distribuição de peso molecular de um polímero bimodal é algumas vezes descrita pela razão de peso molecular médio ponderal de uma fração de peso molecular alto do mesmo para o peso molecular médio ponderal de uma fração de peso molecular baixo do mesmo. Outro parâmetro algumas vezes usado para descrever a distribuição de peso molecular de um polímero bimodal (ou de cada fração de peso molecular de tal polímero) é o índice de polidispersidade M_W/M_n, onde M_W significa peso molecular médio ponderal e Mn significa peso molecular médio numérico. Cada fração de peso molecular de um polímero bimodal tipicamente tem uma densidade diferente.

[0007] Seria desejável controlar a ativação de pelo menos um dos componentes do catalisador (isto é, um número, M, dos componentes do catalisador, onde M não é menos do que um) de uma composição de catalisador de polimerização (por exemplo, um sistema de catalisador de polimerização) incluindo componentes de catalisador N (onde N é o número de não menos do que dois, e N > M), durante uma reação de polimerização (catalisada pelo catalisador ou sistema de catalisador) para produção de um polímero bimodal, para controlar a distribuição de peso molecular do polímero.

[0008] Aqui, a expressão "composição de catalisador bimodal" (ou "sistema de catalisador bimodal") significa uma composição de catalisador (ou sistema de catalisador) útil para catalisar uma reação de polimerização para produzir um polímero bimodal. Uma composição de catalisador bimodal inclui pelo menos dois compostos de catalisador: pelo menos um (algumas vezes referido aqui como um "catalisador HMW") para catálise de polimerização de uma fração de peso molecular alto do produto e pelo menos um para (algumas vezes referido aqui como um "catalisador LMW") para catálise de polimerização de uma fração de peso molecular baixo do produto.

[0009] Reações de polimerização típicas em um reator de fase de gás de leito fluidizado empregam um ciclo contínuo. Em uma parte do ciclo, uma corrente de gás de ciclização (algumas vezes referida como uma corrente de reciclagem ou meio de fluidização) é aquecida no reator pelo calor de polimerização. Este calor é removido da corrente de reciclagem em outra parte do ciclo por um sistema de esfriamento externo ao reator. Em geral, em um processo de

leito fluidizado a gás para produção de um produto de polímero, a corrente de reciclagem é uma corrente principalmente gasosa contendo um ou mais monômeros que é continuamente ciclizada através do leito fluidizado na presença de um catalisador sob condições reativas. A corrente de reciclagem é retirada do leito fluidizado e (após esfriamento) é reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, produto de polímero é retirado do reator e monômero fresco é adicionado para substituir o monômero polimerizado.

[0010] Em algumas reações de polimerização convencionais, um sistema de reator de fase de gás de leito fluidizado opera em um "modo condensado" (vide, por exemplo, WO 2007/030915) onde a corrente de reciclagem é esfriada para uma temperatura abaixo do ponto de orvalho no reator. Tipicamente, isto é realizado fazendo com que pelo menos um agente de condensação induzida ("ICA"), em uma concentração ou concentrações apropriadas, seja incluído na corrente de reciclagem (e controlando a temperatura da corrente de reciclagem) de maneira que uma porção da corrente de gás de reciclagem condensa. A corrente de reciclagem resultante contém liquido entranhado.

Sumário

[0011] Em uma classe de modalidades, o método da invenção inclui a etapa de realização de uma reação de polimerização em um reator de polimerização de fase de gás (catalisado por uma composição de catalisador de polimerização bimodal) para produzir um polímero bimodal, enquanto controlando a atividade da composição de catalisador de polimerização bimodal através do controle da concentração de pelo menos um

agente de condensação induzida ("ICA") no reator, desta maneira controlando pelo menos uma propriedade do polímero bimodal. A concentração de cada ICA pode ser controlada variando a concentração de ICA ou mantendo a concentração pelo menos substancialmente constante. A concentração de cada ICA em um conjunto de pelo menos dois ICAs em um reator de polimerização de fase de gás é controlada em algumas modalidades, para controlar a atividade de uma composição de catalisador de polimerização bimodal no reator. Em uma classe de modalidades, pelo menos um ICA cuja concentração é controlada é ou inclui isopentano. Exemplos de ICAs cujas concentrações são controladas em algumas modalidades são hexano, isoexano, pentano, isopentano, butano, isobutano e outros compostos hidrocarbono que são não reativos no processo de polimerização.

[0012] Em algumas modalidades, as composições de catalisador bimodal cuja atividade é controlada de acordo com a invenção incluem um composto de catalisador contendo Grupo 15 e metal e um composto de catalisador de metaloceno (preferivelmente combinado com alumoxano suportado em uma pasta fluida) e uma solução de apara de um ou do outro desses dois compostos de catalisador.

[0013] Controle da concentração de ICA (por exemplo, isopentano) de acordo com a invenção preferivelmente controla a atividade relativa do catalisador HMW da composição de catalisador bimodal sendo usado (por exemplo, o composto de catalisador contendo Grupo 15 e metal da composição de catalisador bimodal mencionada no parágrafo anterior) o catalisador LWM da composição de catalisador bimodal (por exemplo, o composto de catalisador de metaloceno da

composição de catalisador bimodal mencionada no parágrafo anterior), desta maneira controlando as quantidades relativas das frações de pesos moleculares alta e baixa do produto bimodal produzido.

[0014] Concentração de ICA alta (por exemplo, isopentano) em um reator de fase de gás durante polimerização pode aumentar a atividade de um componente de uma composição de catalisador bimodal que catalisa a polimerização de uma fração HMW de um produto de polímero bimodal (por exemplo, o componente de catalisador contendo Grupo 15 e metal da composição de catalisador acima mencionada) com relação àquela de outro componente da composição de catalisador bimodal que catalisa polimerização de uma fração LMW do produto (por exemplo, o componente de catalisador de metaloceno da composição acima mencionada), desta maneira aumentando a quantidade de fração de HMW produzida com relação à quantidade da fração de LMW produzida.

[0015] Em algumas modalidades onde o método da invenção inclui a etapa de controle da atividade de um sistema de catalisador bimodal em um reator de polimerização através do controle (por exemplo, variação ou manutenção pelo menos substancialmente constante) da concentração de isopentano (ou pelo menos outro ICA) no reator durante uma reação de polimerização para produção de um produto de polietileno bimodal (desta maneira controlando as propriedades do produto), o sistema de catalisador compreende um composto de catalisador contendo Grupo 15 e metal (preferivelmente o composto identificado abaixo como "Composto I" (também referido como "bis(arilamido)Zr dibenzila", onde Zr significa zircônio) para catálise da polimerização de uma fração de

peso molecular alto ("HMW") do produto, e um componente de catalisador de metaloceno (preferivelmente incluindo ligantes ligados a bicloreto de zircônio ou dimetil zircônio) para catálise da polimerização de uma fração de peso molecular baixo ("LMW") do produto. Aqui, a expressão "ligante" pode se referir a anéis ciclopentadienila substituídos em zircônio. Em modalidades preferidas, bicloreto ou dimetil (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienila) Zr ou bicloreto ou dimetil (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienila) Zr ou bicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)Zr é usado como a porção de metaloceno do sistema de catalisador bimodal.

[0016] O sistema de catalisador bimodal tipicamente inclui uma solução de apara onde um pouco do componente de catalisador de metaloceno é dissolvido (alternativamente, um pouco do componente de catalisador contendo Grupo 15 e metal é dissolvido na solução de apara).

[0017] Em uma classe de modalidades, a concentração de isopentano ou pelo menos outro ICA (por exemplo, concentração de cada ICA em um conjunto de ICAs) em um reator de polimerização de fase de gás é mantida durante uma reação de polimerização em um valor pelo menos substancialmente constante (por exemplo, um valor constante) para manter um produto de polímero bimodal em concordância com um conjunto de especificação de produto predeterminado. Em modalidades típicas nesta classe, a concentração de ICA é mantida pelo menos substancialmente constante no valor mais alto possível dadas outras limitações na reação. Exemplos de tais limitações é a necessidade de manter o ponto de orvalho dentro do reator abaixo de uma temperatura máxima permissível

e/ou prevenir redução inaceitável em eficiência de reação (por exemplo, a eficiência da reação é mantida pelo menos em um nível predeterminado e prevenido de cair abaixo deste nível devido a efeitos tais como queima do ICA e/ou dissolução do ICA no produto de polímero).

[0018] Em uma classe de modalidades, a concentração de isopentano ou pelo menos um outro ICA (por exemplo, a concentração de cada ICA em um conjunto de ICAs) em um reator de polimerização de fase de gás é variada durante a reação de polimerização para implementar uma mudança predeterminada em pelo menos um de atividade de uma composição de catalisador bimodal e pelo menos uma propriedade de um produto de polímero bimodal sendo produzido (por exemplo, para deixar o produto de polímero bimodal em conformidade com um conjunto de especificação predeterminado).

[0019] Em outra classe de modalidades, o reator de polimerização não está operando em um modo condensado (isto é, ele opera em um "modo não condensado" durante o desempenho do método da invenção. Nessas modalidades preferidas, a concentração de ICA é controlada de acordo com a invenção para controlar a atividade de uma composição de catalisador de polimerização bimodal no reator.

Breve descrição dos desenhos

[0020] A Figura 1 é um diagrama esquemático de um sistema de reator de polimerização que pode ser operado de acordo com uma modalidade da invenção.

[0021] A Figura 2 é uma curva de distribuição de peso molecular para um polímero bimodal e duas curvas de distribuição de peso molecular individuais (geradas através de desconvolução) para seus componentes.

[0022] A Figura 3 é um conjunto de gráficos de dados medidos durante uma reação de polimerização (produzindo polietileno bimodal) em um reator de leito fluidizado mostrando a concentração de isopentano no reator (curva "A"), razão de da taxa de alimentação de hidrogênio-para-taxa de alimentação de etileno (Curva "C") e porcentagem em peso de líquido condensado no gás de ciclo na entrada de fundo do reator (curva "B").

[0023] As Figuras 4 e 5 são gráficos mostrando a resposta de índice de fluxo para vários níveis de ICA, por exemplo, isopentano, em algumas modalidades exemplares.

Descrição detalhada

[0024] Antes dos presentes compostos, componentes, composições e/ou métodos serem revelados e descritos, deve ser compreendido que a menos que de outro modo indicado a presente invenção não é limitada a compostos, componentes, composições, reagentes, condições de reação, ligantes, estruturas de metaloceno específicos, ou similares, uma vez que tais podem variar, a menos que de outra maneira especificado. É também compreendido que a terminologia usada aqui é para o propósito de descrição de modalidades particulares apenas e não pretende ser limitante.

[0025] Deve ser também notado que, conforme usado no relatório e nas reivindicações apensas, as formas singulares "um", "uma" e "o" e "a" incluem referentes no plural a menos que de outro modo especificado. Então, por exemplo, referência a um "grupo de saída" como em uma porção "substituída com um grupo de saída" inclui mais de um grupo de saída, de maneira que a porção pode ser substituída com um ou mais tais grupos. Similarmente, referência a um "átomo de

halogênio" como em uma porção "substituída com um átomo de halogênio" inclui mais de um átomo de halogênio, de maneira que a porção pode ser substituída com dois ou mais átomos de halogênio, referência a um "substituinte" inclui um ou mais substituintes, referência a "um ligante" inclui um ou mais ligantes e similares.

[0026] Para questão de brevidade, terminologia definida nas antecedentes não será repetida aqui mas é incorporada a título de referência onde aplicável.

[0027] Conforme aqui usado, toda referência à Tabela Periódica de Elementos e seus grupos é para a NOVA NOTAÇÃO publicada em HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Décima Terceira Edição, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproduzido aqui com permissão da IUPAC), a menos que referência seja feita à forma IUPAC anterior escrita em Numerais romanos (também aparecendo na mesma) ou a menos que de outra maneira mencionado.

[0028] Os componentes das composições de catalisador cuja atividade pode ser controlada de acordo com modalidades da invenção incluem compostos de catalisador, compostos ativadores e materiais de suporte. Em modalidades típicas, a composição de catalisador inclui componentes de catalisador em uma combinação de uma pasta fluida de catalisador e uma solução de catalisador (por exemplo, uma solução de apara). As Patentes U.S. Nos. 6.608.149 e 6.956.094 descrevem muitas composições de catalisador cuja atividade pode ser controlada de acordo com modalidades da invenção e reações de polimerização onde elas podem ser usadas.

Compostos de Catalisador

[0029] Exemplos de compostos de catalisador úteis em

composições de catalisador cuja atividade pode ser controlada de acordo com algumas modalidades da invenção são: compostos contendo Grupo 15 e metal; compostos de metaloceno; compostos de catalisador de peróxido; catalisadores de metal de transição do tipo convencional; e outros compostos de catalisador.

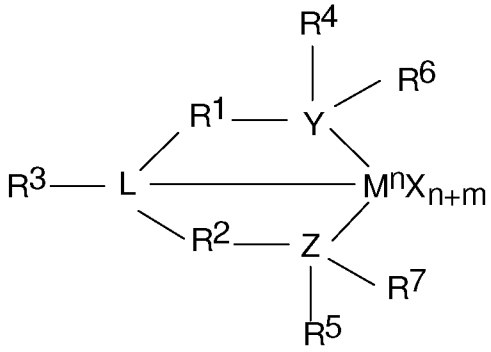
Compostos de Catalisador Contendo Grupo 15 e Metal

[0030] As composições de catalisador cuja atividade pode ser controlada de acordo com algumas modalidades da invenção incluem composições que incluem um ou mais compostos de catalisador contendo Grupo 15 e metal. O composto contendo Grupo 15 e metal geralmente inclui um átomo de metal dos Grupos 3 a 14 (preferivelmente um Grupo 3 a 7, mais preferivelmente um Grupo 4 a 6 e mais preferivelmente ainda um átomo de metal do Grupo de 4) ligado a pelo menos um grupo de saída e também ligado a pelo menos dois átomos do Grupo 15, pelo menos um dos quais é também ligado a um átomo do Grupo 15 ou 16 através de outro grupo.

[0031] Em uma modalidade, pelo menos um dos átomos do Grupo 15 é também ligado a um átomo do Grupo 15 ou 16 através de outro grupo que pode ser um grupo hidrocarbono C1 a C20, um grupo contendo heteroátomo, silício, germânio, estanho, chumbo ou fósforo, onde o átomo do Grupo 15 ou 16 pode ser também ligado a nada ou um hidrogênio, um grupo contendo átomo do Grupo 14, um halogênio ou um grupo contendo heteroátomo, e onde cada um dos dois átomos do Grupo 15 são também ligados a um grupo cíclico e podem ser opcionalmente ligados a um grupo hidrogênio, um halogênio, um heteroátomo ou um hidrocarbila ou um grupo contendo heteroátomo.

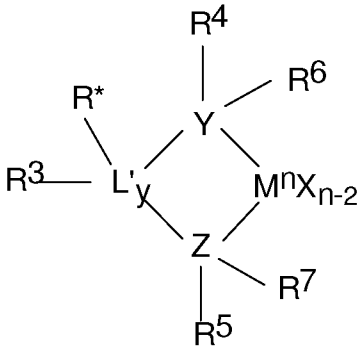
[0032] Em outra modalidade, o composto do Grupo 15 ou

contendo metal pode ser representado pela fórmula:



(Fórmula I)

ou



(Fórmula II)

onde

M é um metal de transição dos Grupos 3 a 12 ou um metal do grupo principal de Grupo 13 ou 14, preferivelmente um metal do Grupo 4, 5 ou 6, e mais preferivelmente um metal do Grupo 4 e mais preferivelmente zircônio, titânio ou háfnio,

Cada X é independentemente um grupo de saída, preferivelmente um grupo de saída não iônico e mais preferivelmente hidrogênio, um grupo hidrocarbila, um heteroátomo ou um halogênio e mais preferivelmente uma alquila.

y é 0 ou 1 (quando y é 0 grupo L' está ausente),

n é o estado de oxidação de M, preferivelmente +3, +4 ou +5 e mais preferivelmente +4,

m é a carga formal do ligante YZL ou YZL', preferivelmente 0, -1, -2 ou -3, e mais preferivelmente -2,

L é um elemento do Grupo 15 ou 16, preferivelmente nitrogênio,

L' é um elemento do Grupo 15 ou 16 ou grupo contendo Grupo 14, preferivelmente carbono, silício ou germânio,

Y é um elemento do Grupo 15, preferivelmente nitrogênio ou fósforo e mais preferivelmente nitrogênio,

Z é um elemento do Grupo 15, preferivelmente nitrogênio ou fósforo e mais preferivelmente nitrogênio,

R^1 e R^2 são independentemente um grupo hidrocarbono C_1 a C_{20}, um grupo contendo heteroátomo tendo até vinte átomo de carbono, silício, germânio, estanho, chumbo, halogênio ou fósforo, preferivelmente um grupo C_2 a C_{20} alquila, arila ou aralquila, mais preferivelmente um grupo C_2 a C_{20} alquila linear, ramificado ou cíclico, mais preferivelmente um grupo C_2 a C_6 hidrocarbono. R^1 e R^2 podem ser também interconectados um ao outro,

R^3 está ausente ou é um grupo hidrocarbono, hidrogênio, um halogênio, um grupo contendo heteroátomo, preferivelmente um grupo alquila linear, cíclico o ramificado tendo 1 a 20 átomos de carbono, preferivelmente R^3 está ausente, é hidrogênio ou um grupo alquila e mais preferivelmente hidrogênio,

R^4 e R^5 são independentemente um grupo alquila, um grupo arila, um grupo arila substituído, um grupo alquila cíclico, um grupo alquila cíclico substituído, um grupo aralquila cíclico, um grupo aralquila cíclico ou sistema de anel múltiplo, preferivelmente tendo até 20 átomos de carbono, mais preferivelmente entre 3 e 10 átomos de carbono e mais preferivelmente um grupo de hidrocarbono C_1 a C_{20}, um grupo arila C_1 a C_{20} ou um grupo aralquila C_1 a C_{20} ou um grupo

contendo heteroátomo, por exemplo, PR_3, onde R é um grupo alquila,

R^1 e R^2 podem ser interconectados um ao outro e/ou R^4 e R^5 podem ser interconectados um ao outro,

R^6 e R^7 estão independentemente ausentes ou são um hidrogênio, um grupo alquila, halogênio, heteroátomo ou um grupo hidrocarbila, preferivelmente um grupo alquila linear, cíclico ou ramificado tendo 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente está ausente, e

R* está ausente ou é hidrogênio, um grupo contendo átomo do Grupo 14, um halogênio ou um grupo contendo heteroátomo.

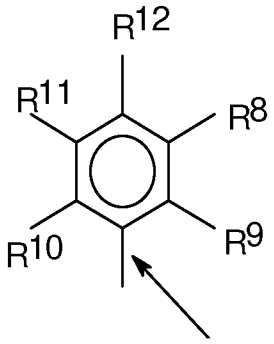
[0033] Por "carga formal do ligante YZL ou YZL'" quer dizer a carga de todo o ligante ausente o metal e os grupos de saída X.

[0034] Por "R^1 e R^2 podem ser também interconectados" quer dizer que R^1 e R^2 podem ser diretamente ligados um ao outro ou podem ser ligados um ao outro através de outros grupos. Por "R4 e R5 podem ser também interconectados" quer dizer que R^4 e R^5 podem ser diretamente ligados um ao outro ou podem ser ligados um ao outro através de outros grupos.

[0035] Um grupo alquila pode ser um linear, radicais alquila ramificados, ou radicais alquenila, radicais alquinila, radicais cicloalquila ou radicais arila, radicais acila, radicais aroíla, radicais alcóxi, radicais arilóxi, radicais alquiltio, radicais dialquilamino, radicais alcoxicarbonila, radicais ariloxicarbonila, radicais carbamoíla, radicais alquil- ou dialquil-carbamoíla, radicais aciloxi, radicais acilamino, radicais aroilamino, radicais alquileno, retos, ramificados ou cíclicos, ou combinação dos mesmos. Um grupo aralquila é definido ser um grupo arila

substituído.

[0036] Em uma modalidade preferida, R^4 e R^5 são independentemente um grupo representado pela fórmula que segue:



Ligado a Z ou Y

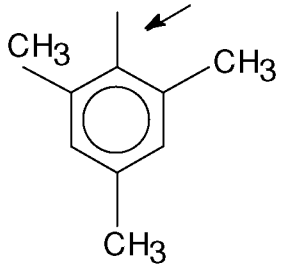
(Fórmula 1)

onde

R^8 a R^{12} são cada um independentemente hidrogênio, um grupo C_1 a C_{40} alquila, um haleto, um heteroátomo, um grupo contendo heteroátomo contendo até 40 átomos de carbono, preferivelmente um grupo alquila C_1 a C_{20} linear ou ramificado, preferivelmente um grupo metila, etila, propila ou butila, quaisquer dois grupos R podem formar um grupo cíclico e/ou um grupo heterocíclico. Os grupos cíclicos podem ser aromáticos. Em uma modalidade preferida, R^9, R^{10} e R^{12} são independentemente um grupo metila, etila, propila ou butila (incluindo todos os isômeros), em uma modalidade preferida, R^9, R^{10} e R^{12} são grupos metila, e R8 e R11 são hidrogênio.

[0037] Em uma modalidade, R^4 e R^5 são ambos um grupo representado pela fórmula que segue:

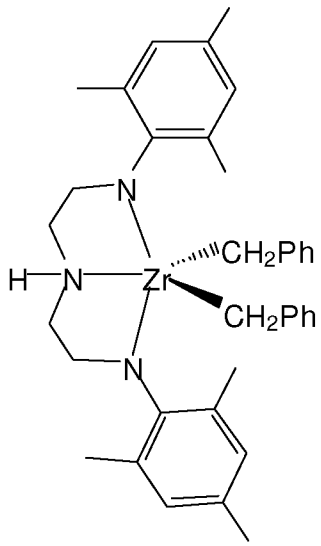
(Ligado a Z ou Y)



(Fórmula 2)

[0038] Na presente modalidade, M é um metal do Grupo 4, preferivelmente zircônio, titânio ou háfnio, e mais preferivelmente ainda zircônio; cada um de L, Y e Z é nitrogênio; cada um de R^1 e R^2 é $-CH_2-CH_2-$; R^3 é hidrogênio; e R^6 e R^7 estão ausentes.

[0039] Em uma modalidade particularmente preferida o composto contendo Grupo 15 e metal é Composto 1 (também referido como "bis(arilamido)Zr dibenzila") representado abaixo:



[0040] Na representação do Composto 1, "Ph" significa fenila. A expressão "benzila" (ou "bz") é algumas vezes usada para descrever a substância CH_2Ph, que é mostrada na representação do Composto 1.

[0041] Compostos de catalisador contendo Grupo 15 e metal

usados em algumas modalidades podem ser preparados através de métodos conhecidos na técnica. Em alguns casos, os métodos descritos na EP 0 893 445 A1, na Patente U.S. No. 5.889.128 e nas referências citadas na Patente U.S. No. 5.889.128 são adequados.

[0042] Uma síntese direta preferida desses compostos compreende reação do ligante neutro (vide, por exemplo, YZL ou YZL' de fórmula I ou II) com M^nX_n (M é um metal dos Grupos 3 a 14, n é o estado de oxidação de M, cada X é um grupo aniônico, tal como haleto, em um solvente de não-coordenação ou de coordenação fraca, tal como éter, tolueno, xileno, benzeno, cloreto de metileno e/ou hexano ou outro solvente tendo um ponto de ebulição acima de 60º C, em cerca de 20 a cerca de 150º C (preferivelmente 20 a 100º C), preferivelmente por 24 horas ou mais, então tratando a mistura com um excesso (tal como quatro ou mais equivalentes) de um agente de alquilação, tal como brometo de metil magnésio em éter. Os sais de magnésio são removidos através de filtragem, e o complexo de metal isolado através de técnicas padrão.

[0043] Em uma modalidade o composto contendo Grupo 15 e metal é preparado através de um método compreendendo reação de um ligante neutro (vide, por exemplo, YZL ou YZL' de fórmula I ou II) com um composto representado pela fórmula M^nX_n (onde M é um metal dos Grupos 3 a 14, n é o estado de oxidação de M, cada X é um grupo de saída aniônico) em um solvente de não-coordenação ou coordenação fraca, em cerca de 20º C ou acima, preferivelmente em cerca de 20 a cerca de 100º C, então tratando a mistura com um excesso de agente de alquilação, então recuperando o complexo de metal. Em uma

modalidade preferida o solvente tem um ponto de ebulição acima de 60º C, tal como tolueno, xileno, benzeno e/ou hexano. Em outra modalidade, o solvente compreende éter e/ou cloreto de metileno, qualquer um sendo preferido.

[0044] Em algumas modalidades o composto contendo Grupo 15 e metal é deixado envelhecer antes do uso como uma polimerização. Foi notado que em pelo menos uma ocasião tal composto de catalisador (envelhecido pelo menos 48 horas) teve desempenho melhor do que um composto de catalisador recém-preparado.

Compostos de Metaloceno

[0045] A composição de catalisador controlada de acordo com a invenção pode incluir um ou mais compostos de metaloceno (também referidos aqui como metalocenos).

[0046] Em geral, compostos de metaloceno incluem compostos sanduíche pela metade ou inteiros tendo um ou mais ligantes ligados a pelo menos um átomo de metal. Compostos de metaloceno típicos são geralmente descritos como contendo um ou mais ligante(s) e um ou mais grupo(s) de saída ligados a pelo menos um átomo de metal.

[0047] Os ligantes são geralmente representados por um ou mais anel(éis) ou sistema(s)de anel aberto(s), acíclico(s) ou fundido(s) ou uma combinação dos mesmos. Esses ligantes, preferivelmente o(s) anel(éis) ou sistema(s) de anel, são tipicamente compostos de átomos selecionados dos átomos dos Grupos 13 a 16 da Tabela Periódica de Elementos, preferivelmente os átomos são selecionados do grupo consistindo em carbono, nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro e alumínio ou uma combinação dos mesmos. Mais preferivelmente, o(s) anel(éis) ou

sistema(s) de anel são compostos de átomos de carbono tais como, mas não limitado a, aqueles ligantes de ciclopentadienila ou estruturas de ligante tipo ciclopentadienila ou outra estrutura de ligante funcionando de maneira similar tal como um ligante pentadieno, uma ciclooctatetraenodiíla ou imida. O átomo de metal é preferivelmente selecionado dos Grupos 3 a 15 e da série lantanídeo ou actnídeo da Tabela Periódica de Elementos. Preferivelmente o metal é um metal de transição dos Grupos 4 a 12, mais preferivelmente Grupos 4, 5 e 6 e mais preferivelmente o metal de transição é do Grupo 4.

[0048] Em uma modalidade, a composição de catalisador inclui um ou mais compostos de catalisador de metaloceno representados pela fórmula:

$$L^A L^B M Q_n \quad \text{(III)}$$

onde M é um átomo de metal da Tabela Periódica de Elementos e pode ser um metal dos Grupos 3 a 12 ou da série lantanídeo ou actnídeo da Tabela Periódica de Elementos, preferivelmente M é um metal de transição do Grupo 4, 5 ou 6, mais preferivelmente M é um metal de transição do Grupo 4, mais preferivelmente ainda M é zircônio, háfnio ou titânio. Os ligantes, L^A e L^B, é (são) anel(éis) ou sistema(s) de anel aberto(s), acíclico(s) ou fundido(s) e são qualquer sistema de ligante subordinado, incluindo ligantes ciclopentadienila não substituídos ou substituídos ou ligantes do tipo ciclopentadienila, ligantes tipo ciclopentadienila substituídos por heteroátomo e/ou contendo heteroátomo. Exemplos não limitantes de ligantes incluem ligantes de ciclopentadienila, ligantes de ciclopentafenantrenila, ligantes de indenila, ligantes de benzindenila, ligantes de

fluorenila, ligantes de octaidrofluorenila, ligantes de ciclooctatetraenodiíla, ligantes de ciclopentaciclododeceno, ligantes de azeinila, ligantes de azuleno, ligantes de pentaleno, ligantes de fosfoíla, fosfinimina (WO 99/40125), ligantes de pirrolila, ligantes de pirozolila, ligantes de carbazolila, ligantes de borabenzeno e similar, incluindo suas versões hidrogenadas, por exemplo, ligantes de tetraidroindenila. Em uma modalidade, L^A e L^B podem ser qualquer outra estrutura de ligante capaz de ligação Π a M. Em ainda outra modalidade, o peso molecular atômico (MW) de L^A ou L^B excede 60 a.m.u., preferivelmente maior do que 65 a.m.u. Em outra modalidade, L^A e L^B podem compreender um ou mais heteroátomos, por exemplo, nitrogênio, silício, boro, germânio, enxofre e fósforo, em combinação com átomos de carbono para formar um anel ou sistema de anel aberto, acíclico ou, preferivelmente, fundido, por exemplo, um ligante subordinado hetero-ciclopentadienila. Outros ligantes L^A e L^B incluem, mas não estão limitados a, amidas, fosfídeos, alcóxidos, arióxidos, imidas, carbolidas, borolidas, porfirinas, ftalocianinas, corrinas e outros poliazomacrociclos. Independentemente, cada L^A e L^B pode ser do mesmo tipo de ligante ou diferente que é ligado a M. Em uma modalidade de Fórmula III apenas um de ou L^A ou L^B está presente.

[0049] Independentemente, cada L^A e L^B pode ser não substituído ou substituído com uma combinação de grupos R substituintes. Exemplos não limitantes de grupos substituintes R incluem um ou mais do grupo selecionado de hidrogênio, ou radicais alquila lineares, ramificados, ou radicais alquenila, radicais alquinila, radicais cicloalquila

ou radicais arila, radicais acila, radicais aroíla, radicais alcóxi, radicais arilóxi, radicais alquiltio, radicais dialquilamino, radicais alcoxicarbonila, radicais ariloxicarbonila, radicais carbamoíla, radicais alquil- ou dialquil- carbamoíla, radicais aciloxi, radicais acilamino, radicais aroilamino, radicais alquileno retos, ramificados ou cíclicos ou combinações dos mesmos. Em uma modalidade preferida, grupos R substituintes têm até 50 átomos de não hidrogênio, preferivelmente de a partir de 1 a 30 carbonos, que podem ser também substituídos com halogênios ou heteroátomos ou similar. Exemplos não limitantes de substituintes alquila R incluem grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, ciclopentila, cicloexila, benzila ou fenila e similar, incluindo todos os seus isômeros, por exemplo, butila terciária, isopropila e similar. Outros radicais hidrocarbila incluem fluormetila, fluoretila, difluoretila, iodopropila, bromoexila, clorobenzila e radicais organometalóides substituídos por hidrocarbila incluindo trimetilsilila, trimetilgermila, metildietilsilila e similar; e radicais organometalóides substituídos por halocarbila incluindo tris(trifluormetil)-sililа, metil-bis(difluormetil) sililа, bromometildimetilgermila e similar; e radicais boro dissubstituídos incluindo dimetilboro, por exemplo; e radicais pnictogênios dissubstituídos incluindo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicais chalcogênio incluindo metóxi, etóxi, propóxi, fenóxi, metilsulfeto e etilsulfeto. Substituintes não hidrogênio R incluem os átomos carbono, silício, boro, alumínio, nitrogênio, fósforo, oxigênio, estanho, enxofre, germânio e

similar, incluindo olefinas tais como, mas não limitado a, substituintes olefinicamente insaturados incluindo ligantes terminados em vinila, por exemplo, but-3-enila, prop-2-enila, hex-5-enila e similar. Também, pelo menos dois grupo R, preferivelmente dois grupos R adjacentes, são unidos para formarem uma estrutura de anel tendo de a partir de 3 a 30 átomos selecionados de carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo, silício, germânio, alumínio, boro ou uma combinação dos mesmos. Também, um grupo R substituinte tal como 1-butanila pode formar uma ligação sigma de carbono com o metal M.

[0050] Outros ligantes podem ser ligados ao metal M, tal como pelo menos um grupo de saída Q. Em uma modalidade, Q é um ligante lábil monoaniônico tendo uma ligação sigma com M. Dependendo do estado de oxidação do metal, o valor para n é 0, 1 ou 2, de maneira que a Fórmula III acima representa um composto de catalisador de metaloceno neutro.

[0051] Exemplos não limitantes de ligantes Q incluem bases fracas tais como aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicais hidrocarbila tendo de a partir de 1 a 20 átomos de carbono, hidretos ou halogênios e similar ou uma combinação dos mesmos. Em outra modalidade, dois ou mais Q's formam uma parte de um anel ou sistema de anel fundido. Outros exemplos de ligantes Q incluem aqueles substituintes para R conforme acima descrito e incluindo radicais ciclobutila, cicloexila, heptila, tolila, trifluormetila, tetrametileno, pentametileno, metilideno, metióxi, etióxi, propóxi, fenóxi, bis(N-metilanilida), dimetilamida, dimetilfosfina e similar.

[0052] Em outra modalidade, a composição de catalisador

inclui um ou mais compostos de catalisador de metaloceno onde L^A e L^B de Fórmula III estão em ponte um com o outro por pelo menos um grupo A de formação de ponte, conforme representado pela Fórmula IV.

$$L^AL^BMQ_n \quad (III)$$

[0053] Os compostos de Fórmula IV são conhecidos como compostos de catalisador de metaloceno, em ponte. L^A, L^B, M, Q e n são conforme acima definido. Exemplos não limitantes de grupo A em ponte incluem grupos em ponte contendo pelo menos um átomo dos Grupos 13 a 16, frequentemente referidos como uma porção divalente tal como, mas não limitado a, pelo menos um de um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio e estanho ou uma combinação dos mesmos. Preferivelmente o grupo A em ponte contém um átomo de carbono, silício ou germânio, mais preferivelmente A contém pelo menos um átomo de silício ou pelo menos um átomo de carbono. O grupo A em ponte pode também conter grupos substituintes R conforme acima definido incluindo halogênios e ferro. Exemplos não limitantes de grupo A em ponte podem ser representados por R'_2C, R'_2Si, R'_2Si R'_2Si, R'_2Ge, R'P, onde R' é independentemente um grupo radical que é hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila, halocarbila substituída, organometalóide substituído com hidrocarbila, ortanometalóide substituído com halocarbila, boro bissubstituído, pnictogênio bissubstituído, chalcogênio substituído ou halogênio ou dois ou mais R' podem ser unidos para formarem um anel ou sistema de anel. Em uma modalidade, os compostos de catalisador de metaloceno, em ponte, de Fórmula IV, têm dois ou mais grupos A em ponte (EP 664 301 B1).

[0054] Em outra modalidade, os compostos de catalisador de metaloceno são aqueles onde os substituintes R nos ligantes L^A e L^B de Fórmulas III e IV são substituídos com o mesmo número ou número diferente de substituintes em cada um dos ligantes. Em outra modalidade, os ligantes L^A e L^B de Fórmulas III e IV são diferentes um do outro.

[0055] Outros catalisadores e sistemas de catalisador de metaloceno controláveis de acordo com a invenção incluem aqueles descritos nas Patentes U.S. Nos. 5.064.802. 5.145.819. 5.243.001. 5.239.022. 5.276.208. 5.296.434. 5.321.106. 5.329.031. 5.304.614. 5.677.401. 5.723.398. 5.753.578. 5.854.363. 5.856.547 5.858.903. 5.859.158. 5.900.517 e 5.939.503 e Publicações PCT WO 93/08221, WO 93/08199, W0 95/07140, WO 98/11144, WO 98/41530, WO 98/41529, WO 98/46650, WO 99/02540 e WO 99/14221 e Publicações europeias EP-A-0 578 838, EP-A-0 638 595, EP-B-0 513 380, EP-A1-0 816 372, EP-A2-0 839 834, EP-B1-0 632 819, EP-B1-0 748 821 e EP-B1-0 757 996.

[0056] Em algumas modalidades, composições de catalisador controladas de acordo com a invenção são ou incluem compostos de mono-metaloceno, de heteroátomo em ponte. Esses tipos de catalisador e sistemas de catalisador são descritos nas, por exemplo, publicação PCT WO 92/00333, WO 94/07928, WO 91/04257, WO 94/03506, WO96/00244, WO 97/15602 e WO 99/20637 e Patentes U.S. Nos. 5.057.475. 5.096.867. 5.055.438. 5.198.401. 5.227.440 e 5.264.405 e Publicação Europeia EP-A-0 420 436.

[0057] Em outras modalidades, composições de catalisador controladas de acordo com a invenção são ou incluem compostos de catalisador de metaloceno representados pela Fórmula V:

$$L^{C}AJMQ_{n} \quad (V)$$

onde M é um átomo de metal dos Grupos 3 a 16 ou um metal selecionado do Grupo de actinídeos e lantanídeos da Tabela Periódica de Elementos, preferivelmente M é um metal de transição dos Grupos 4 a 12, e mais preferivelmente M é um metal de transição do Grupo 4, 5 ou 6, e mais preferivelmente M é um metal de transição do Grupo 4 em qualquer estado de oxidação, especialmente titânio; L^{C} é um ligante substituído ou não substituído ligado a M; J é ligado a M; A é ligado a J e L^{C}; J é um ligante subordinado a heteroátomo; e A é um grupo em ponte; Q é um ligante aniônico univalente; e n é o inteiro 0, 1 ou 2. Na Fórmula V acima, L^{C}, A e J formam um sistema de anel fundido. Em uma modalidade, L^{C} de Fórmula V é conforme acima definido para L^{A}. A, M e Q de Fórmula V são conforme acima definido na Fórmula III.

[0058] Na Fórmula V, J é um ligante contendo heteroátomo onde J é um elemento com um número de coordenação de três do Grupo 15 ou um elemento com um número de coordenação de dois do Grupo 16 da Tabela Periódica de Elementos. Preferivelmente I contém um átomo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre com nitrogênio sendo mais preferido.

[0059] Em algumas modalidades da invenção, os compostos de catalisador de metaloceno são complexos de ligante heterocíclico onde os ligantes, o(s) anel(éis) ou sistema(s) de anel, incluem um ou mais heteroátomos ou combinações dos mesmos. Exemplos não limitantes de heteroátomos incluem um elemento dos Grupos 13 a 16, preferivelmente nitrogênio, boro, enxofre, oxigênio, alumínio, silício, fósforo e estanho. Exemplos desses compostos de catalisador de metaloceno são descritos nos WO 96/34021, WO 97/17379 e WO

98/22486 e EP-A1-0 874 005 e Patentes U.S. Nos. 5.637.660. 5.539.124. 5.554.775. 5.756.611. 5.233.049. 5.744.417 e 5.856.258.

[0060] Em algumas modalidades, os compostos de catalisador de metaloceno são aqueles complexos conhecidos como catalisadores de metal de transição baseados em ligantes bidentados contendo porções piridina ou quinolina, tais como aqueles descritos na Patente U.S. 6.103.657. Em outras modalidades, os compostos de catalisador de metaloceno são aqueles descritos nas Publicações PCT WO 99/01481 e WO 98/42664.

[0061] Em outras modalidades, os compostos de catalisador de metaloceno são complexos de um metal, preferivelmente um metal de transição, um ligante, preferivelmente um ligante poli-ligado substituído ou não substituído e uma ou mais porções heteroalila, tais como aquelas descritas nas Patentes U.S. Nos. 5.527.752 e 5.747.406 e EP-B1-0 735 057.

[0062] Em outras modalidades, o catalisador ou sistema de catalisador controlado de acordo com a invenção inclui um ou mais compostos de catalisador de metaloceno representados pela Fórmula VI:

$$L^{D}MQ_{2}(YZ)X_{n} \qquad (VI)$$

onde M é um metal dos Grupos 13 a 16, preferivelmente um metal de transição dos Grupos 4 a 12 e mais preferivelmente um metal de transição do Grupo 4, 5 ou 6; L^{D} é um ligante que é ligado a M; cada Q é independentemente ligado a M e $Q_{2}(YZ)$ forma um ligante, preferivelmente um ligante polidentado unicarregado; ou Q é um ligante aniônico univalente também ligado a M; X é um grupo aniônico univalente quando n é 2 ou X é um grupo aniônico divalente quando n é 1; n é 1 ou 2.

[0063] Na Fórmula VI, L e M são conforme acima definido para a Fórmula III. Q é conforme acima definido para a Fórmula III, preferivelmente Q é selecionado do grupo consistido em -O-, -NR-, $-CR_2-$ e -S-; Y é ou C ou S; Z é selecionado do grupo consistindo em -OR, $-NR_2$, $-CR_3$, -SR, $-SiR_3$, $-PR_2$, -H, e grupos arila substituídos ou não substituídos, contanto que quando Q for -NR- então Z seja selecionado de um dos grupos consistindo em -OR, $-NR_2$, -SR, $-SiR_3$, $-PR_2$ e -H; R é selecionado de um grupo contendo carbono, silício, nitrogênio, oxigênio e/ou fósforo, preferivelmente onde R é um grupo hidrocarbono contendo de a partir de 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente um grupo alquila, cicloalquila ou um arila; n é um inteiro de a partir de 1 a 4, preferivelmente 1 ou 2; X é um grupo aniônico univalente quando n é 2 ou X é um grupo aniônico divalente quando n é 1; preferivelmente X é um carbamato, carboxilato ou outra porção heteroalila descrita pela combinação Q, Y e Z.

[0064] Em outra modalidade, os compostos de catalisador de metaloceno são aqueles descritos nas publicações PCT WO 99/01481 e WO 98/42664.

[0065] Sistemas de catalisador de metaloceno do Grupo 6 úteis são descritos na Patente U.S. No. 5.942.462.

[0066] Ainda outros catalisadores úteis incluem aqueles catalisadores de metaloceno multinucleares conforme descrito no WO 99/20665 e na Patente U.S. 6.010.794 e estruturas de metaaracila de metal de transição descritas na EP 0 969 101 A2. Outros catalisadores de metaloceno incluem aqueles descritos na EP 0 950 6671 A1, catalisadores de metaloceno reticulados duplos (EP 0 970 074 A1), metalocenos presos (EP

970 963 A2) e aqueles catalisadores de sulfonila descritos na Patente U.S. No. 6.008.394.

[0067] É também compreendido que em uma modalidade dos catalisadores de metaloceno, descritos acima, incluem seus isômeros estruturais ou ópticos ou enantioméricos (isômeros meso e racêmicos, por exemplo, aqueles descritos na Patente U.S. No. 5.852.143) e misturas dos mesmos.

[0068] É ainda compreendido que qualquer um dos compostos de catalisador de metaloceno descritos acima tem pelo menos um grupo de saída contendo fluoreto ou flúor conforme descrito na Patente U.S. 6.632.901.

[0069] Exemplos ilustrativos, mas não limitantes, de compostos de catalisador de metaloceno incluem: dimetil bis(ciclopentadienil)titânio, difenil bis(ciclopentadienil)titânio, dimetil bis(ciclopentadienil)zircônio,

[0070] difenil bis(ciclopentadienil) zircônio, dimetil ou difenil bis(ciclopentadienil) háfnio, di-neopentil bis(ciclopentadienil)titânio, di-neopentil bis (ciclopentadienil)zircônio, dibenzil bis(ciclopentadienil)titânio, dibenzil bis(ciclopentadienil) zircônio, dimetil bis(ciclopentadienil)vanádio, cloreto de metil bis (ciclopentadienil) titânio, cloreto de etil bis(ciclopentadienil) titânio, cloreto de fenil bis(ciclopentadienil) titânio, cloreto de metil bis(ciclopentadienil) zircônio, cloreto de etil bis(ciclopentadienil)zircônio, cloreto de fenil bis(ciclopentadienil) zircônio, brometo de metil bis(ciclopenta-dienil)titânio, trimetil ciclopentadienil titânio, trifenil ciclopentadienil zircônio,

trineopentil ciclopentadienil zircônio, trimetil ciclopentadienil zircônio, trifenil ciclopentadienil háfnio, trineopentil ciclopentadienil háfnio, trimetil ciclopentadienil háfnio, tricloreto de pentametilciclopentadienil titânio, tricloreto de pentaetilciclopentadienil titânio, difenil ou bicloreto de bis(indenil)titânio, difenil ou di-haleto bis(metilciclopentadienil) titânio, difenil ou bicloreto de bis(1,2-dimetilciclopentadienil)titânio, difenil ou bicloreto de bis(1,2-dietilciclopentadienil)titânio, difenil ou bicloreto bis(pentametil ciclopentadienil) titânio; difenil ou bicloreto de dimetil silildiciclopentadienil titânio, difenil ou bicloreto de metil fosfino diciclopentadienil titânio, difenil ou bicloreto de metilenodiciclopentadienil titânio, bicloreto de isopropil(ciclopentadienil) (fluorenil)zircônio, bicloreto de sopropil(ciclopentadienil)(octaidrofluorenil) zircônio, bicloreto de diisopropilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zir-cônio, bicloreto de diisobutilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil) zircônio, bicloreto de ditectbutilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zircô-nio, bicloreto de cicloexilideno(ciclopentadienil)(fluorenil)zircônio, bicloreto de diisopropilmetileno(2,5-dimetilciclopentadienil)(fluorenil)zircônio, bicloreto de isopropil (ciclopentadienil) (fluorenil)háfnio, bicloreto de difenilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil) háfnio, bicloreto de diisopropilmetileno

(ciclopentadienil)(fluorenil)háfnio, bicloreto de diisobutilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil)háfnio, bicloreto de ditectbutilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil) háfnio, bicloreto de cicloexilideno(ciclopentadienil)(fluorenil)háfnio, bicloreto de diisopropilmetileno(2,5-dimetilciclopentadienil)(fluorenil)-háfnio, bicloreto de isopropil (ciclopentadienil) (fluorenil)titânio, bicloreto de difenilmetileno (ciclopentadienil) (fluorenil)titânio, bicloreto de diisopropilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)titânio, bicloreto de diisobutilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)titânio, bicloreto de ditercbutilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)titânio, bicloreto cicloexilideno(ciclopentadienil) (fluorenil)titânio, bicloreto de diisopropilmetileno(2,5 dimetilciclopentadienil fluorenil)titânio, bicloreto de etileno bis(1-indenil)zircônio racêmico (W), bicloreto de - etileno bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio racêmico (IV), bicloreto de dimetilsilil bis (1-indenil) zircônio racêmico(IV), bicloreto de dimetilsilil bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio racêmico (IV), bicloreto de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (1-indenil) zircônio racêmico(IV), bicloreto de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio racêmico (IV), bicloreto de etilideno (1-indenil tetrametilciclopentadienil) zircônio (IV), bicloreto de dimetilsilil bis (2-metil-4-t-butil-1-

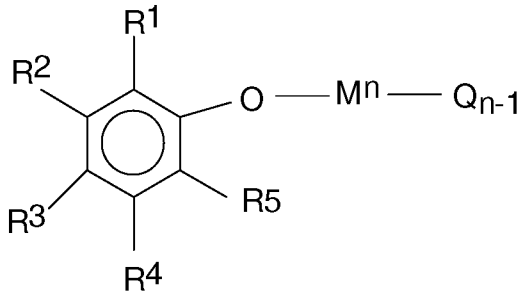
ciclopentadienil) zircônio racêmico(IV), bicloreto de etileno bis (1-indenil) háfnio racêmico(IV),
bicloreto de etileno bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) háfnio racêmico (IV), bicloreto de dimetilsilil bis (1-indenil) háfnio racêmico (IV), bicloreto de dimetilsilil bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) háfnio racêmico (IV), bicloreto de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (1-indenil) háfnio racêmico (IV), bicloreto de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) háfnio racêmico (IV), bicloreto de etilideno (1-indenil-2,3,4,5-tetrametil-1-ciclopentadienil) háfnio racêmico(IV), bicloreto de etileno bis (1-indenil) titânio racêmico (IV),
bicloreto de etileno bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) titânio racêmico (IV), bicloreto de dimetilsilil bis (1-indenil) titânio racêmico (IV), bicloreto de dimetilsilil bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) titânio racêmico(IV), bicloreto de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (1-indenil) titânio racêmico (IV),bicloreto de 1,1,2,2-tetrametilsilanileno bis (4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) titânio racêmico (IV) e bicloreto de etilideno (1-indenil-2,3,4,5-tetrametil-1-ciclopentadienil) titânio (IV).

[0071] Compostos de catalisador de metaloceno preferidos são bicloreto de difenilmetileno (ciclopentadienil)(fluorenil)zircônio, bicloreto de dimetilsilil bis (2-metil-1-indenil) zircônio racêmico (IV), bicloreto de dimetilsilil bis (2-metil-4-(1-naftil-1-indenil) zircônio racêmico (IV) e bicloreto de dimetilsilil bis (2-metil-4-fenil-1-indenil) zircônio racêmico (IV). Outros compostos de catalisador de metaloceno preferidos incluem indenil zircônio tris(dietilcarbamato), indenil zircônio

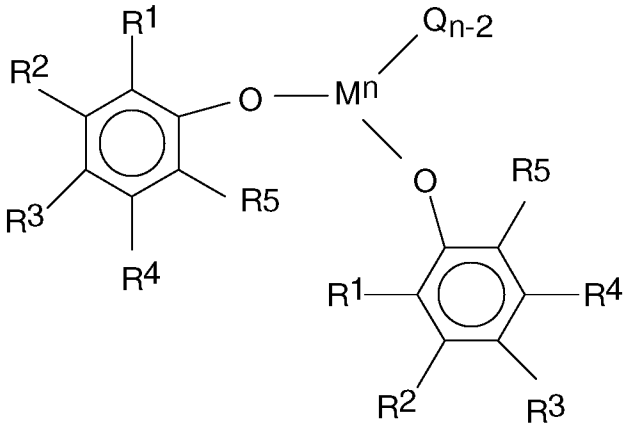
tris(pivalato), indenil zircônio tris(p-toluato), indenil zircônio tris(benzoato), (1-metilindenil) zircônio tris(pivalato), (2-metilindenil) zircônio tris(dietilcarbamato), (metilciclopentadienil) zircônio tris(pivalato), ciclopentadienil tris(pivalato) e (pentametilciclopentadienil) zircônio tris(benzoato).

Composto Catalisador de Fenóxido

[0072] A composição de catalisador controlada de acordo com algumas modalidades da invenção inclui um ou mais compostos de catalisador de fenóxido representados pelas fórmulas que seguem:



Fórmula (VII) ou



Fórmula (VIII)

onde R^1 é hidrogênio ou um grupo C_4 a C_{100}, preferivelmente um grupo alquila terciário, preferivelmente um grupo C_4 a C_{20} alquila, preferivelmente um grupo C_4 a C_{20} alquila terciário, preferivelmente um grupo C_4 a C_{100} neutro e pode ou não também ser ligado a M, e pelo menos um de R^2 a R^5 é um grupo

contendo um heteroátomo, o resto de R^2 a R^5 é independentemente hidrogênio ou um grupo C_1 a C_{100}, preferivelmente um grupo C_4 a C_{20} alquila (preferivelmente butila, isobutila, pentila, hexila, heptila, isoexila, octila, isooctila, decila, nonila, dodecila) e qualquer um de R^2 a R^5 pode também ou não ser ligado a M,

[0073] O é oxigênio, M é um metal de transição do grupo 3 ao grupo 10 ou metal lantanídeo, preferivelmente um metal do grupo 4, preferivelmente Ti, Zr ou HF, n é o estado de valência do metal M, preferivelmente 2, 3, 4 ou 5, Q é um grupo alquila, halogênio, benzila, amida, carboxilato, carbamato, tiolato, hidreto ou alcóxido ou uma ligação com um grupo R contendo um heteroátomo que pode ser qualquer um de R^1 a R^5. Um grupo contendo heteroátomo pode ser qualquer heteroátomo ou heteroátomo ligado a sílica de carbono ou outro heteroátomo. Heteroátomos preferidos incluem boro, alumínio, silício, nitrogênio, fósforo, arsênio, estanho, chumbo, antimônio, oxigênio, selênio, telúrio. Heteroátomos particularmente preferidos incluem nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre. Heteroátomos ainda mais particularmente preferidos incluem oxigênio e nitrogênio. O heteroátomo em si pode ser diretamente ligado ao anel fenóxido ou ele pode ser ligado a outro átomo ou átomos que são ligados ao anel fenóxido. O grupo contendo heteroátomo pode conter um ou mais heteroátomos iguais ou diferentes. Grupos de heteroátomo preferidos incluem iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, heterocíclicos de oxazolinas, oxazolinas, tioéteres e similar. Grupos de heteroátomo particularmente preferidos incluem iminas. Quaisquer dois grupos R adjacentes podem formar uma estrutura de anel, preferivelmente um anel de 5 ou

6 membros. Da mesma maneira, os grupos R podem formar estruturas multianel. Em uma modalidade, quaisquer dois ou mais grupo R não formam um anel de 5 membros.

[0074] Em uma modalidade preferida, Q é uma ligação com qualquer um de R^2 a R^5 e o grupo R ao qual Q é ligado é um grupo contendo heteroátomo.

[0075] Em algumas modalidades, a invenção é praticada com os catalisadores revelados no Pedido de Patente Europeu WP 0 874 005 A1.

[0076] Em uma modalidade preferida o composto de catalisador de fenóxido compreende um ou mais de:

dibenzil bis(*N*-metil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-etil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*t*-butil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-benzil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-hexil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-fenil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-metil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

bicloreto bis(*N*-benzil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dipivalato bis(*N*-benzil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dipivalato bis(*N*-benzil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)titânio(IV);

di(bis(dimetilamida))bis(*N*-benzil-3,5-di-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-*t*-amilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-*t*-octilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino)titânio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino)háfnio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-butil-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino)zircônio(IV);

bicloreto de bis(*N*-*iso*-butil-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-hexil-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-fenil-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-(1'-metilcicloexil)lsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-benzil-3-*t*-butilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-benzil-3-trifenilmetilsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3,5-di-trimetilsililsalicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-*iso*-propil-3-(fenil)salicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-benzil-3-(2',6'-di-*iso*-propilfenil)salicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-benzil-3-(2',6'-di-fenilfenil)salicilimino)zircônio(IV);

dibenzil bis(*N*-benzil-3-*t*-butil-5-metoxisalicilimino)zircônio(IV);
dibenzil bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*t*-amilfenoxido)zircônio(IV);
bicloreto de bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*t*-amilfenoxido)zircônio(IV);
di(bis(dimetilamida)) de bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*t*-amilfenoxido) zircônio(IV);
dibenzil bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-(1',1'-dimetilbenzil)fenoxido) zircônio(IV);
dibenzil bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-*t*-amilfenoxido)titânio(IV);
dibenzil bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-(1',1'-dimetilbenzil)fenoxido)titânio (IV);
bicloreto de bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di -(1',1'-dimetilbenzil)fenoxide) titânio(IV);
dibenzil bis(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-(1',1'-dimetilbenzil)fenoxido) háfnio(IV);
tribenzil (*N*-fenil-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino)zircônio(IV);
tribenzil (*N*-(2',6'-di-*iso*-propilfenil)-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino) zircônio(IV);
tribenzil (*N*-(2',6'-di-*iso*-propilfenil)-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino) titânio(IV); e tricloreto de (*N*-(2',6'-di-*iso*-propilfenil)-3,5-di-(1',1'-dimetilbenzil)salicilimino) zircônio(IV).

Outros Compostos de Catalisador

[0077] As composições de catalisador de acordo com algumas modalidades da invenção incluem um ou mais complexos conhecidos como catalisadores de metal de transição com base

em ligantes bidentados contendo porções piridina ou quinolina, por exemplo, aqueles descritos na Patente U.S. 6.103.657.

[0078] Em uma modalidade, os compostos de catalisador são representados pela fórmula:

$$((Z)XA_t(YJ))_qMQ_n \qquad (IX)$$

onde M é um metal selecionado dos Grupos 3 a 13 ou séries lantanídeo e actinídeo da Tabela Periódica de Elementos; Q é ligado a M e cada Q é um ânion monovalente, bivalente ou trivalente; X e Y são ligados a M; um ou mais de X e Y são heteroátomos, preferivelmente ambos o X e o Y são heteroátomos; Y está contido em um anel heterocíclico J, onde J compreende de a partir de 2 a 50 átomos de não-hidrogênio, preferivelmente 2 a 30 átomos de carbono; Z é ligado a X, onde Z compreende 1 a 50 átomos de não-hidrogênio, preferivelmente 1 a 50 átomos de carbono, preferivelmente Z é um grupo cíclico contendo 3 a 50 átomos, preferivelmente 3 a 30 átomos de carbono; t é 0 ou 1; quando t for 1, A é um grupo de formação de ponte unido a pelo menos um de X, Y ou J, preferivelmente X e J; q é 1 ou 2; n é um inteiro de a partir de 1 a 4 dependendo do estado de oxidação de M. Em uma modalidade, onde X for oxigênio ou enxofre então Z é opcional. Em outra modalidade, onde X for nitrogênio ou fósforo então Z está presente. Em uma modalidade, Z é preferivelmente um grupo arila, mais preferivelmente um grupo arila substituído.

[0079] Os compostos de catalisador de acordo com algumas modalidades da invenção incluem complexos de Ni^{2+} e Pd^{2+}, por exemplo, conforme descrito nos artigos Johnson e outros, "New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of

Etilene and a-Olefins", *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414-6415 e Johnson e outros, "Copolymerization of Etilene and Propylene with Functionalized Vinil Monomers by Palladium(II) Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 267-268 e WO 96/23010 publicado em 1 de agosto de 1996, WO 99/02472 e Patentes U.S. Nos. 5.852.145, 5.866.663 e 5.880.241. Esses complexos podem ser ou adutos de dialquil éter ou produtos de reação alquilados dos complexos de di-haleto descritos que podem ser ativados para um estado catiônico por ativadores apropriados.

[0080] Outros compostos de catalisador de acordo com algumas modalidades da invenção são complexos de níquel do tipo descrito no WO 99/50313.

[0081] Outros compostos de catalisador de acordo com algumas modalidades da invenção são aqueles ligantes à base de diamina dos compostos de catalisador de metal dos Grupos 8 a 10 revelados nas Publicações PCT WO 96/23010 e WO 97/48735 e Gibson e outros, *Chem. Comm.*, pp. 849-850 (1998).

[0082] Outros compostos de catalisador úteis são aqueles complexos de imida de metal dos Grupos 5 e 6 descritos na EP-A2-0 816 384 e na Patente U.S. No. 5.851.945. Ainda, catalisadores de metaloceno incluem compostos do Grupo 4 bis(arilamido) em ponto descritos por D.H. McConville e outros em *Organometallics* 1195, 14, 5478-5480. Ainda, compostos de catalisador de bis(amido) em ponte são descritos no WO 96/27439. Outros catalisadores úteis são descritos como ligantes de nitrogênio bis(hidroxi aromáticos) na Patente U.S. No. 5.852.146. Outros catalisadores úteis contendo um ou mais átomos do Grupo 15 incluem aqueles descritos no WO 98/46651.

Catalisadores de Metal de Transição Convencionais

[0083] As composições de catalisador de acordo com outras modalidades da invenção incluem catalisadores de metal de transição do tipo convencional. Catalisadores de metal de transição do tipo convencional são aqueles catalisadores tipo Ziegler-Natta, vanádio e Phillips tradicionais bem conhecidos na técnica, tais como, por exemplo, catalisadores Ziegler-Natta conforme descrito em Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, John Boor, Academic Press, New York, 1979. Exemplos de catalisadores de metal de transição do tipo convencional são também discutidos nas Patentes U.S. Nos. 4.115.639. 4.077.904. 4.482.687. 4.564.605. 4.721.763. 4.879.359 e 4.960.741. Os compostos de catalisador de metal de transição do tipo convencional que podem ser incluídos nas composições de catalisador controladas de acordo com a invenção incluem compostos de metal de transição dos Grupos 3 a 17, preferivelmente 4 a 12, mais preferivelmente 4 a 6, da Tabela Periódica de Elementos.

[0084] Catalisadores de metal de transição do tipo convencional podem ser representados pela fórmula: MR_x, onde M é um metal dos Grupos 3 a 17, preferivelmente Grupos 4 a 6, mais preferivelmente Grupo 4, mais preferivelmente titânio; R é um halogênio ou um grupo hidrocarbilóxi; e x é o estado de oxidação do metal M. Exemplos não limitantes de R incluem alcóxi, fenóxi, brometo, cloreto e fluoreto. Exemplos não limitantes de catalisadores de metal de transição do tipo convencional onde M é titânio incluem $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \bullet 1/3AlCl_3$ e $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

[0085] Compostos de catalisador de metal de transição do

tipo convencional com base em complexos doadores de elétron de magnésio/titânio que podem ser incluídos em composições de catalisador controladas de acordo com a invenção são descritos nas, por exemplo, Patentes U.S. Nos. 4.302.565 e 4.302.566. O derivado de $MgTiCl_6$ (acetato de etila)$_4$ é particularmente preferido.

[0086] O Pedido de Patente Britânico 2.105.355 e a Patente U.S. No. 5.317.036 descrevem vários compostos de catalisador de vanádio do tipo convencional. Exemplos não limitantes de compostos de catalisador de vanádio do tipo convencional incluem tri-haleto de vanadila, haletos de alcóxi e alcóxidos tais como $VOCl_3$, $VOCl_2$(OBu) onde Bu =butila e $VO(OC_2H_5)_3$; tetra-haleto de vanádio e alcóxi haletos de vanádio tais como VCl_4 e VCl_3(OBu); vanádio e vanadil acetil acetonatos e cloroacetil acetonatos tais como $(AcAc)_3$ e $VOCl_2$(AcAc) onde (AcAc) é um acetil acetonato. Os compostos de catalisador de vanádio do tipo convencional preferidos são $VOCl_3$, VCl_4 e $VOCl_2$-OR onde R é um radical hidrocarbono, preferivelmente um radical hidrocarbono C_1 a C_{10} alifático ou aromático tal como etila, fenila, isopropila, butila, propila, n-butila, iso-butila, butila terciária, hexila, cicloexila, naftila, etc e acetil acetonatos de vanádio.

[0087] Compostos de catalisador de cromo do tipo convencional, frequentemente referidos como catalisadores tipo Phillips, adequados para uso na presente invenção incluem CrO_3, cromoceno, cromato de silila, cloreto de cromila (CrO_2Cl_2), cromo-2-etil-hexanoato, acetilacetonato de cromo ($Cr(AcAc)_3$) e similar. Exemplos não limitantes são revelados nas Patentes U.S. Nos. 3.709.853. 3.709.954. 3.231.550. 3.242.099 e 4.077.904

[0088] Ainda outros catalisadores de metal de transição do tipo convencional e sistemas de catalisador adequados para uso em algumas modalidades da invenção são revelados nas Patentes U.S. Nos. 4.124.532. 4.302.565. 4.302.566. 4.376.062. 4.379.758. 5.066.737. 5.763.723. 5.849.655. 5.852.144. 5.854.164 e 5.869.585 e EP-A2 0 416 815 A2 e EP-A1 0 420 436 publicadas.

[0089] Outros catalisadores de acordo com algumas modalidades da invenção são ou incluem catalisadores catiônicos tal como $AlCl_3$ e outros catalisadores de cobalto, ferro, níquel e paládio bem conhecidos na técnica. Vide, por exemplo, Patentes U.S. Nos. 3.487.112. 4.472.559. 4.182.814 e 4.689.437.

[0090] É também compreendido que outros catalisadores podem ser incluídos nas composições de catalisadores controladas de acordo com algumas modalidades da invenção, por exemplo, conforme revelado nas Patentes U.S. Nos. 4.937.299. 4.935.474. 5.281.679. 5.359.015. 5.470.811 e 5.719.241.

[0091] É ainda compreendido que um ou mais dos compostos de catalisador descritos acima podem ser usados em combinação com uma ou mais composições de catalisador (por exemplo, sistemas de catalisador). Exemplos não limitantes de catalisadores mistos e sistemas de catalisador são descritos nas Patentes U.S. Nos. 4.159.965. 4.325.837. 4.701.432. 5.124.418. 5.077.255. 5.183.867. 5.391.660. 5.395.810. 5.691.264. 5.723.399 e 5.767.031 e Publicação PCT WO 96/23010 publicada em 1 de agosto de 1996.

Ativadores de Métodos de Ativação

[0092] Compostos de catalisador de polimerização são ativados de várias maneiras conhecidas para dar compostos

tendo um sítio de coordenação vago que vai coordenar, inserir e polimerizar olefina(s). Aqui, o termo "ativador" significa qualquer substância que pode ativar um composto de catalisador (por exemplo, um catalisador incluído em uma composição de catalisador cuja atividade é controlada de acordo com a invenção) através de conversão do composto de catalisador neutro em um cátion de composto de catalisador cataliticamente ativo. Exemplos de ativadores são alumoxanos, alquilas de alumínio, ativadores de ionização, que podem ser neutros ou iônicos, e co-catalisadores do tipo convencional.

Ativadores de Alumoxano e Alquila de Alumínio

[0093] Ativadores de alumoxano são utilizados como ativadores nas composições de catalisador cuja atividade é controlada de acordo com algumas modalidades da invenção. Alumoxanos são geralmente compostos oligoméricos contendo subunidades -Al(R)-O-, onde R é um grupo alquila. Exemplos de alumoxanos incluem metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Alumoxanos podem ser produzidos através da hidrólise do respectivo composto trialquilalumínio. MMAO pode ser produzido através da hidrólise de trimetilalumínio e um trialquilalumínio superior tal com o triisobutilalumínio. MMAO's são geralmente mais solúveis em solventes alifáticos e mais estáveis durante armazenamento. Há uma variedade de métodos para preparação de alumoxano e alumoxanos modificados, cujos exemplos não limitantes são descritos nas Patentes U.S. Nos. 4.665.208. 4.952.540. 5.091.352. 5.206.199. 5.204.419. 4.874.734. 4.924.018. 4.908.463. 4.968.827. 5.308.815. 5.329.032. 5.248.801. 5.235.081. 5.157.137. 5.103.031. 5.391.793. 5.391.529. 5.693.838.

5.731.253. 5.731.451. 5.744.656. 5.847.177. 5.854.166. 5.856.256 e 5.939.346 e Publicações europeias EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 e EP-B1-0 586 665 e publicações PCT WO 94/10180 e WO 99/15534. Outro alumoxano é um co-catalisador de metil alumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (comercialmente disponível da Akzo Chemicals, Inc., sob a marca registrada Modified Methylalumoxane type 3, e descrito na Patente U.S. 5.041.584).

[0094] Compostos de Alquila de Alumínio ou organoalumínio que podem ser utilizados como ativadores incluem trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio e similar.

Ativadores de Ionização

[0095] Um catalisador cuja atividade é controlada de acordo com algumas modalidades da invenção é principalmente ativado usando um ativador de ionização ou estequiométrico, neutro ou iônico, tal como tetracis (pentafluorfenil)boro de tri(n-butil)amônio, um precursor metalóide de trisperfluorfenil boro ou um precursor metalóide de trisperfluornaftil boro, ânions de heteroborano poli-halogenados (WO 98/43983), ácido bórico (Patente U.S. No. 5.942.459) ou combinações dos mesmos. Um catalisador cuja atividade é controlada de acordo com algumas modalidades da invenção é principalmente ativado usando ativadores neutros ou iônicos sozinhos ou em combinação com ativadores de alumoxano ou alumoxano modificado.

[0096] Exemplos de ativadores estequiométricos neutros incluem boro trissubstituído, telúrio, gálio e índio ou suas misturas. Os três grupos substituintes são, cada um, independentemente selecionados de alquilas, alquenilas,

halogênio, alquilas substituídas, arilas, haletos de alquila, alcóxi e haletos. Preferivelmente, os três grupos são independentemente selecionados de compostos halogênio, arilas mono ou multicíclicas (incluindo halo-substituídas), alquilas e alquenila e misturas dos mesmos, são preferidos 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 (incluindo arilas substituídas). Mais preferivelmente, os três grupos são alquilas tendo 1 a 4 grupos carbono, fenila, naftila ou misturas dos mesmos. Mais preferivelmente ainda, os três grupos são grupos arila halogenados, preferivelmente fluorados. Mais preferivelmente, o ativador estequiométrico neutro é trisperfluorfenil boro ou trisperfluornaftil boro.

[0097] Compostos ativadores estequiométricos iônicos podem conter um próton ativo, ou algum outro cátion associado com, mas não coordenado ao, apenas frouxamente coordenado ao, íon restante do composto de ionização. Tais compostos e similar são descritos nas Publicações europeias EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 e EP-A-0 277 004, e Patentes U.S. Nos. 5.153.157. 5.198.401. 5.066.741. 5.206.197. 5.241.025. 5.384.299 e 5.502.124.

[0098] Em algumas modalidades, os ativadores estequiométricos incluem um componente cátion e um ânion e podem ser representados pela fórmula que segue:

$$(L\text{-}H)_d^+ \ (A^{d-}) \qquad (X)$$

onde L é uma base Lewis neutra;

H é hidrogênio;

$(L\text{-}H)^+$ é um ácido Bronsted

A^{d-} é um ânion de não coordenação tendo a carga d-

D é um inteiro de a partir de 1 a 3.

[0099] O componente de cátion, $(L-H)_d^+$ pode incluir ácidos Bronsted tais como prótons ou bases Lewis protonadas ou ácidos Lewis reduzíveis capazes de protonação ou abstração de uma porção, tal como uma alquila ou arila, do precursor de catalisador de metal de transição contendo metaloceno ou Grupo 15, resultando em uma espécie de metal de transição catiônico.

[0100] O cátion de ativação $(L-H)_d^+$ pode ser um ácido Bronsted capaz de doação de um próton ao precursor catalítico do metal de transição resultando em um cátion de metal de transição, incluindo amônios, oxônios, fosfônios, silílios e misturas dos mesmos, preferivelmente amônios de metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilanilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, metildifenilamina, piridina, p-bromo N,N-dimetilanilina, p-nitro-N,N-dimetilanilina, fosfônios de trietilfosfina, trifenilfosfina e difenilfosfina, oxônios de éteres tal como dimetil éter, dietil éter, tetraidrofurano e dioxana, sulfônios de tioéteres, tais como dietil tioéteres e tetraidrotiofeno e misturas dos mesmos. O cátion de ativação $(L-H)_d^+$ pode também ser uma porção de abstração tal como prata, carbonos, tropílio, carbenos, ferrocenos e misturas, preferivelmente carbonos e ferrocenos. Mais preferivelmente (L-H)d+ é trifenil carbono.

[0101] O componente ânion Ad^- inclui aqueles tendo a fórmula $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ onde k é um inteiro de 1 a 3; n é um inteiro de 2-6; n - k = d; M é um elemento selecionado do grupo 13 da Tabela Periódica de Elementos, preferivelmente boro ou

alumínio e Q é independentemente um hidreto, dialquilamido em ponte ou não, haleto, alcóxido, arilóxido, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila, halocarbila substituída e radicais hidrocarbila halossubstituídos, o dito Q tendo até 20 átomos de carbono contanto que não mais de 1 ocorrência Q seja um haleto. Preferivelmente, cada Q é um grupo hidrocarbila fluorado tendo 1 a 20 átomos de carbono, mais preferivelmente cada Q é um grupo arila fluorado e mais preferivelmente cada Q é um grupo pentafluoril arila. Exemplos de Ad^- adequados também incluem compostos diboro conforme revelado na Patente U.S. No. 5.447.895.

[0102] Ilustrativo, mas não exemplos limitantes, de compostos que boro que podem ser usados como um co-catalisador de ativação na preparação de catalisadores a serem controlados de acordo com a invenção são sais de amônio tri-substituído tais como:

trimetilamônio tetrafenilborato,

trietilamônio tetrafenilborato,

tripropilamônio tetrafenilborato,

tri(n-butil)amônio tetrafenilborato,

tri(t-butil)amônio tetrafenilborato,

N,N-dimetilanilino tetrafenilborato,

N,N-dietilanilino tetrafenilborato,

N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilino) tetrafenilborato,

trimetilamônio tetracis(pentafluorfenil)borato,

trietilamônio tetracis(pentafluorfenil)borato,

tripropilamônio tetracis(pentafluorfenil)borato,

tri(n-butil)amônio tetracis(pentafluorfenil)borato,

tri(sec-butil)amônio tetracis(pentafluorfenil) borato,

N,N-dimetilanilino tetracis(pentafluorfenil) borato,

N,N-dietilanilino tetracis(pentafluorfenil) borato,
N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilino) tetracis(pentafluorfenil) borato,
trimetilamônio tetracis-(2,3,4,6-tetrafluorfenilborato,
trietilamônio tetracis-(2,3,4,6-tetrafluorfenil) borato,
tripropilamônio tetracis-(2,3,4,6-tetrafluorfenil) borato,
tri(n-butil)amônio tetracis-(2,3,4,6-tetrafluor-fenil) borato,
dimetil(t-butil)amônio tetracis-(2,3,4,6-tetrafluorfenil) borato,
N,N-dimetilanilino tetracis-(2,3,4,6-tetrafluorfenil) borato,
N,N-dietilanilino tetracis-(2,3,4,6-tetrafluor-fenil) borato, e
N,N-dimetil-(2,4,6-trimetilanilino)tetracis-(2,3,4,6-tetrafluorfenil) borato;
sais de dialquilamônio tais como: di-(i-propil)amônio tetracis(pentafluorfenil) borato dicicloexillamônio tetracis(pentafluorfenil) borato; e sais de fosfônio trissubstituídos tais como: trifenilfosfônio tetracis(pentafluorfenil) borato, tri(o-tolil)fosfônio tetracis(pentafluorfenil) borato e tri(2,6-dimetilfenil)fosfônio tetracis(pentafluorfenil) borato.

[0103] Mais preferivelmente, o ativador estequiométrico iônico $(L\text{-}H)_d^+$ (A^{d-}) é N,N-dimetilanilino tetra(perfluorfenil)borato ou trifenilcarbênio tetra(perfluorfenil)borato.

[0104] Em algumas modalidades, o catalisador ou sistema de catalisador cuja atividade é controlada de acordo com algumas modalidades da invenção é principalmente ativado usando compostos iônicos de ionização não contendo um próton ativo,

mas capazes de produzir um cátion de catalisador de metaloceno e seu ânion de não coordenação (por exemplo, conforme descrito nas EP-A- 0 426 637, EP-A- 0 573 403 e na Patente U.S. No. 5.387.568).

Co-catalisadores do Tipo Convencional

[0105] Tipicamente, compostos de catalisador de metal de transição convencionais excluindo alguns compostos de catalisador de cromo do tipo convencional, são ativados com um ou mais dos co-catalisadores convencionais que podem ser representados pela fórmula $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$, onde M^3 é um metal dos Grupos 1 a 3 e 12 a 13 da Tabela Periódica de Elementos; M4 é um metal do Grupo 1 da Tabela Periódica de Elementos; v é um número de 0 a 1; cada X_2 é qualquer halogênio; c é um número de 0 a 3; cada R^3 é um radical hidrocarbono monovalente ou hidrogênio; b é um número de 1 a 4; e onde b menos c é pelo menos 1. Outros compostos de co-catalisador organometálico do tipo convencional para os catalisadores de metal de transição do tipo convencional acima têm a fórmula $M^3R^3_k$, onde M^3 é um metal do Grupo IA, IIA, IIB ou IIIA, tal como lítio, sódio, berílio, bário, boro, alumínio, zinco, cádmio e gálio; k é igual a 1, 2 ou 3 dependendo da valência de M3, valência que por sua vez depende normalmente do Grupo particular ao qual M3 pertence; e cada R3 pode ser qualquer radical hidrocarbono monovalente.

[0106] Exemplos não limitantes de compostos de co-catalisador organometálico do tipo convencional úteis com os compostos de catalisador do tipo convencional descritos acima incluem metillítio, butillítio, diexilmercúrio, butilmagnésio, dietilcádmio, benzilpotássio, dietilzinco, tri-n-butilalumínio, diisobutil etilboro, dietilcádmio, di-n-

butilzinco e tri-n-amilboro e, em particular, as alquilas de alumínio, tais como tri-hexil-alumínio, trietilalumínio, trimetilalumínio e tri-isobutilalumínio. Outros compostos de co-catalisador do tipo convencional incluem mono-organo haletos e hidretos de metais do Grupo 2 e mono- ou di-organo haletos e hidretos de metais dos Grupos 3 e 13. Exemplos não limitantes de tais compostos de co-catalisador do tipo convencional incluem brometo de diisobutilalumínio, bicloreto de isobutilboro, cloreto de metil magnésio, cloreto de etilberílio, brometo de etilcálcio, hidreto de di-isobutilalumínio, hidreto de metilcádmio, hidreto de dietilboro, hidreto de hexilberílio, hidreto de dipropilboro, hidreto de octilmagnésio, hidreto de butilzinco, hidreto de dicloroboro, hidreto de di-bromo-alumínio e hidreto de bromocádmio. Compostos de co-catalisador organometálico do tipo convencional são conhecidos daqueles versados na técnica e uma discussão mais completa desses compostos pode ser encontrada nas Patentes U.S. Nos. 3.221.002 e 5.093.415.

Ativadores Adicionais

[0107] Outros ativadores incluem aqueles descritos na publicação PCT WO 98/07515 tal como tris(2,2',2"-nonafluorbifenil)fluoraluminato. O catalisador ou sistema de catalisador cuja atividade é controlada de acordo com algumas modalidades da invenção é principalmente ativado usando combinações de ativadores, por exemplo, alumoxanos, e ativadores de ionização em combinações (conforme descrito, por exemplo, na EP-PB 0 573 120, Publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 e Patentes U.S. Nos. 5.153.157 e 5.453.410).

[0108] Os catalisadores cuja atividade é controlada de acordo com algumas modalidades da invenção são principalmente

ativados usando ativadores revelados no WO 98/09996, que inclui (para ativação de compostos de catalisador de metaloceno) percloratos, periodatos e iodatos incluindo seus hidratos. O WO 98/30602 e o WO 98/30603 descrevem o uso de lítio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato))•4THF como um ativador para um composto de catalisador de metaloceno. O WO 99/18135 descreve o uso de ativadores de organo-boro-alumínio. A EP-B1-0 781 299 descreve uso de um sal de silílio em combinação com um ânion compatível de não coordenação. Também, métodos de ativação tal como o uso de radiação (por exemplo, conforme descrito na EP-B1-0 615 981), oxidação eletroquímica e similar são também compreendidos como métodos de ativação para os propósitos de fazer o composto de catalisador de metaloceno neutro ou precursor para um cátion de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Outros ativadores ou métodos para ativação de um composto de catalisador de metaloceno são descritos nas, por exemplo, Patentes U.S. Nos. 5.849.852, 5.859.653 e 5.869.723 e WO 98/32775, WO 99/42467 (dioctadecilmetilamônio-bis(tris(pentafluorfenil) borano) benzimidazolida).

[0109] Outro co-catalisador de ativação, de formação de íon, adequado, compreende um sal de um agente de oxidação catiônico e um ânion compatível, de não coordenação, representado pela fórmula: $(OX^{e+})_d$ $(A^{d-})_e$, onde: OX^{e+} é um agente de oxidação catiônico tendo uma carga de e+; e é um inteiro de a partir de 1 a 3; e A^- e d são conforme previamente definido. Exemplos de agentes de oxidação catiônicos incluem: ferroceno, ferroceno substituído com hidrocarbila, Ag^+ ou Pb^{+2}. Modalidades preferidas de Ad- são aqueles ânions previamente definidos com relação aos

ativadores contendo ácido Bronsted, especialmente tetracis(pentafluorfenil)borato.

[0110] Um catalisador cuja atividade é controlada de acordo com algumas modalidades da invenção é principalmente ativado usando uma combinação de um ou mais ativadores ou métodos de ativação descritos acima. Por exemplo, uma combinação de ativadores foi descrita nas Patentes U.S. Nos. 5.153.157 e 5.453.410, Publicação europeia EP-B1 0 573 120 e Publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044. Esses documentos todos discutem o uso de um alumoxano e um ativador de ionização com um composto de catalisador de metaloceno.

Suportes, Carreadores e Técnicas de Suporte Gerais

[0111] Em modalidades típicas, uma composição de catalisador cuja atividade é controlada de acordo com a invenção inclui um composto de catalisador e um material de suporte ou carreador, e preferivelmente também um ativador suportado. Por exemplo, o composto de catalisador (ou composto de ativador, ou composto de catalisador e composto de ativador) pode ser depositado no, contatado com, vaporizado com, ligado a ou incorporado a, adsorvido ou absorvido em, ou sobre, um suporte ou carreador.

Material de Suporte

[0112] O material de suporte pode ser qualquer um dos materiais de suporte convencionais. Preferivelmente o material suportado é um material de suporte poroso, por exemplo, talco, um óxido inorgânico ou um cloreto inorgânico. Outros materiais de suporte incluem materiais de suporte resinosos (por exemplo, poliestireno), suportes orgânicos funcionalizados ou reticulados, tais como poliolefinas de poliestireno divinil benzeno ou compostos poliméricos ou

qualquer outro material de suporte orgânico ou inorgânico e similar ou misturas dos mesmos.

[0113] Materiais de suporte preferidos são óxidos orgânicos que incluem aqueles óxidos de metal do Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ou 14. Os suportes preferidos incluem sílica, sílica fumê, alumina (WO 99/60033), sílica-alumina e suas misturas. Outros suportes úteis incluem magnésia, titânia, zircônia, cloreto de magnésio (Patente U.S. No. 5.965.477), montmorilonila (Patente Europeia EP-B1 0 511 665), filossilicato, zeólitos, talco, argilas (Patente U.S. No. 6.034.187) e similar. Também, combinações desses materiais de suporte podem ser usadas, por exemplo, sílica-cromo, sílica-alumina, sílica-titânia e similar. Materiais de suporte adicionais podem incluir aqueles polímeros acrílicos porosos descritos na EP 0 767 184 B1.

[0114] Outros materiais de suporte incluem nano compósitos conforme descrito no PCT WO 99/47598, aerogéis conforme descrito no WO 99/48605, esferulitas conforme descrito na Patente U.S. No. 5.972.510 e contas poliméricas conforme descrito no WO 99/50311. Um suporte preferido é sílica fumê disponível sob a marca registrada Cabosil® TS-610, disponível da Cabot Corporation. Sílica fumê é tipicamente uma sílica com partículas de 7 a 30 nanômetros de tamanho que foi tratada com bicloreto de dimetilsilila de maneira que a maioria dos grupos hidroxila da superfície é capeada.

[0115] É tipicamente preferido que o material de suporte, mais preferivelmente um óxido inorgânico, tenha uma área de superfície na faixa de a partir de cerca de 10 a cerca de 700 m^2/g, volume de poro na faixa de a partir de cerca de 0,1 a cerca de 4,0 cm^3/g e tamanho de partícula médio na faixa de a

partir de 5 a cerca de 500 µm. Mais preferivelmente, a área de superfície do material de suporte está na faixa de a partir de cerca de 50 a cerca de 500 m^2/g, volume de poro de a partir de cerca de 0,5 a cerca de 3,5 cm^3/g e tamanho de partícula médio de a partir de cerca de 10 a cerca de 200 µm. Mais preferivelmente, a área de superfície do material de suporte está na faixa de a partir de cerca de 100 a cerca de 400 m^2/g, volume de poro de a partir de cerca de 0,8 a cerca de 3,0 cm^3/g e tamanho de partícula médio é de a partir de cerca de 5 a cerca de 100 µm. O tamanho do poro médio do carreador tem tipicamente tamanho de poro na faixa de a partir de 10 a 1000Å, preferivelmente 50 a cerca de 500 Å e mais preferivelmente 75 a cerca de 350 Å.

[0116] Os materiais de suporte podem ser tratados quimicamente, por exemplo, com um composto fluoreto conforme descrito no WO 00/12565. Outros ativadores suportados são descritos no, por exemplo, WO 00/13792 que se refere a complexo de ácido sólido contendo boro suportado.

[0117] Em um método de formação de um componente de composição de catalisador suportado, a quantidade de liquido onde o ativador está presente é uma quantidade que é menos do que quatro vezes o volume de poro do material suportado, mais preferivelmente menos do que três vezes, mais preferivelmente ainda menos do que duas vezes; faixas preferidas sendo faixa de 1,1 vez a 3,5 vezes e mais preferivelmente na faixa de 1,2 a 3 vezes. Em uma modalidade alternativa, a quantidade de líquido na qual o ativador está presente é de uma a menos do que uma vez o volume de poro do material de suporte utilizado na formação do ativador suportado.

[0118] Procedimentos para medição do volume de poro total

de um suporte poroso são bem conhecidos na técnica.

Ativadores Suportados

[0119] Em algumas modalidades, uma composição de catalisador cuja atividade é controlada de acordo com a invenção inclui um ativador suportado. Muitos ativadores suportados são descritos em várias patentes e publicações que incluem: Patente U.S. No. 5.728.855 direcionada à formação de um alquilaluminoxano oligomérico suportado formado através de tratamento de um trialquilalumínio com dióxido de carbono antes da hidrólise; as Patentes U.S. No. 5.831.109 e 5.777.143 discutem um metilalumoxano suportado feito usando um processo não-hidrolítico; a Patente U.S. No. 5.731.451 refere-se a um processo para fabricação de um alumoxano suportado através de oxigenação com uma porção trialquilsilóxi; a Patente U.S. No. 5.856.255 discute formação de um catalisador auxiliar suportado (composto alumoxano ou organoboro) em temperaturas e pressões elevadas; a Patente U.S. No. 5.739.368 discute um processo de tratar com calor alumoxano e colocá-lo em um suporte. A EP-A-0 545 152 refere-se à adição de um metaloceno a um alumoxano suportado e adição de mais metilalumoxano; as Patentes U.S. Nos. 5.756.416 e 6.028.151 discutem uma composição de catalisador de um suporte impregnado com alumoxano e um metaloceno e uma alquila de alumínio e metilalumoxano; a EP-B1-0 662 979 discute o uso de um metaloceno com um suporte de catalisador de sílica reagida com alumoxano; o PCT WO 96/16092 refere-se a suporte aquecido tratado com alumoxano e lavagem para remover alumoxano não fixado; as Patentes U.S. Nos. 4.912.075. 4.937.301. 5.008.228. 5.086.025.5.147.949. 4.871.705. 5.229.478. 4.935.397. 4.937.217 e 5.057.475 e PCT

WO 94/26793 referem-se todos à adição de um metaloceno a um ativador suportado; a Patente U.S. No. 5.902.766 refere-se a um ativador suportado tendo uma distribuição específica de alumoxano nas partículas de sílica; a Patente U.S. No. 5.468.702 refere-se ao envelhecimento de um ativador suportado e adição de um metaloceno; a Patente U.S. No. 5.968.864 discute tratamento de um sólido com alumoxano e introdução de um metaloceno; a EP 0 747 430 A1 refere-se a um processo usando um metaloceno em metilalumoxano e trimetilalumínio suportados; a EP 0 969 019 A1 discute o uso de metaloceno e um ativador suportado; a EP-B2-0 170 059 refere-se a um processo de polimerização usando um composto metaloceno ou um organoalumínio, que é formado reagindo trialquil alumínio com um suporte contendo água; a Patente U.S. No., 5.212.232 discute o uso de um alumoxano suportado e um metaloceno para produção de polímeros à base de estireno; a Patente U.S. No. 5.026.797 discute um processo de polimerização usando um componente sólido de um composto zircônio e um óxido inorgânico poroso insolúvel em água preliminarmente tratado com alumoxano; a Patente U.S. No. 5.910.463 refere-se a um processo para preparação de um suporte de catalisador combinando um material de suporte desidratado, um alumoxano e um reticulante orgânico polifuncional; as Patentes U.S. Nos. 5.332.706, 5.473.028, 5.602.067 e 5.420.220 discutem um processo para fabricação de um ativador suportado onde o volume de solução de alumoxano é menos do que o volume de poro do material de suporte; o WO 98/02246 discute sílica tratada com uma solução contendo uma fonte de alumínio e um metaloceno; o WO 99/03580 refere-se ao uso de um alumoxano e um metaloceno suportado; a EP-A1-0 953

581 revela um sistema catalítico heterogêneo de um alumoxano e um metaloceno suportado; a Patente U.S. No. 5.015.749 discute um processo para preparação de um poliidrocarbil-alumoxano usando um material absorvente inorgânico ou orgânico poroso; as Patentes U.S. Nos. 5.446.001 e 5.534.474 referem-se a um processo para preparação de um ou mais alquilaluminoxanos imobilizados em um suporte inerte em partícula, sólido; a EP-A1-0 819 706 refere-se a um processo para preparação de uma sílica sólida tratada com alumoxano. Os artigos que seguem revelam ativadores suportados potencialmente úteis e métodos para sua preparação: W. Kaminsky e outros, "Polymerization of Styrene with Supported Half-Sandwich Complexes", *Journal of Polymer Science* Vol. 37, 2959-2968 (1999) descreve um processo de adsorção de um metilalumoxano a um suporte seguido pela adsorção de um metaloceno; Junting Xu, e outros "Characterization of isotactic polypropylene prepared with dimetilsilil bis(1-indenil)zirconium dichloride supported on metilaluminoxane pretreated silica", *European Polymer Journal* 35 (1999) 1289-1294, discute o uso de sílica tratada com metilalumoxano e um metaloceno; Stephen O'Brien e outros, "EXAFS analysis of a chiral alkene polymerization catalyst incorporated in the mesoporous silicate MCM-41" *Chem. Commun.* 1905-1906 (1997) revela um alumoxano imobilizado em uma silica mesoporosa modificada; e F. Bonini e outros, "Propylene Polymerization through Supported Metallocene/MAO Catalysts: Kinetic Analysis and Modeling" *Journal of Polymer Science*, Vol. 33 2393-2402 (1995) discute uso de uma sílica suportada em metilalumoxano com um metaloceno. Qualquer um dos métodos discutidos nessas referências é útil para produção de um componente ativador

suportado utilizado em uma composição de catalisador controlada de acordo com algumas modalidades da invenção.

[0120] Em outras modalidades, um ativador suportado (por exemplo, alumoxano suportado) é envelhecido por um período de tempo antes do uso (por exemplo, conforme descrito nas Patentes U.S. Nos. 5.468.702 e 5.602.217).

[0121] Em algumas modalidades, um ativador suportado está em um estado seco (é um sólido). Em outras modalidades, o ativador suportado está em um estado substancialmente seco ou uma pasta fluida (por exemplo, pasta fluida de óleo mineral).

[0122] Em outras modalidades, dois ou mais ativadores separadamente suportados são usados ou, alternativamente, dois ou mais ativadores diferentes em um suporte único são usados.

[0123] Em outras modalidades, o material de suporte, preferivelmente material de suporte parcialmente ou totalmente desidratado (por exemplo, sílica desidratada a 200º C a 600º C), é contatado com um composto organoalumínio ou alumoxano. Em uma modalidade onde um composto organoalumínio é usado, o ativador é formado *in situ* sobre e no material de suporte como resultado da reação de, por exemplo, trimetilalumínio e água.

[0124] Em outra modalidade, suportes contendo base Lewis são reagidos com um ativador ácido Lewis para formar um composto de ácido Lewis ligado a suporte (por exemplo, conforme descrito na Patente U.S. 6.147.173). Os grupos hidroxila da base Lewis de sílica são exemplares de óxidos de metal/metalóide onde este método de ligação a um suporte acontece.

[0125] Outras modalidades de suporte de um ativador são

descritas na Patente U.S. No. 5.427.991, onde ânions de não coordenação suportados derivados de trisperfluorfenil boro são descritos; a Patente U.S. No. 5.643.847 discute a reação de compostos de ácido Lewis do Grupo 13 com óxidos de metal tal como sílica e ilustra a reação de trisperfluorfenil boro com grupos silanol (os grupos hidroxila de silício) resultando em ânions ligados capazes de protonação de compostos de catalisador organometálico de metal de transição para formar cátions cataliticamente ativos contra-equilibrados pelos ânions ligados; catalisadores de ácido Lewis do Grupo IIIA imobilizados adequados para polimerizações carbocatiônicas são descritos na Patente U.S. No. 5.288.677; e James, C.W. Chien, *Jour. Poly. Sci.*: Pt A: *Poly. Chem.*, Vol. 29, 1603-1607 (1991) descreve a utilidade de polimerização de olefina de metilalumoxano (MAO) reagido com sílica (SiO_2) e metalocenos e descreve uma ligação covalente do átomo de alumínio à sílica através de um átomo de oxigênio nos grupos hidroxila de superfície da sílica.

[0126] Em algumas modalidades, um ativador suportado é formado através da preparação em um recipiente agitado, de temperatura e pressão controladas, de uma solução do ativador e um solvente adequado, então adição do material de suporte em temperaturas de a partir de 0° C a 100º C, contato do suporte com a solução de ativador por até 24 horas, então uso de uma combinação de calor e pressão para remover o solvente para produzir um pó de fluxo livre. As temperaturas podem variar de 40 a 120º C e pressões de 34,5 a 138 kPa (5 psia a 20 psia). Uma varredura com gás inerte pode ser também usada para auxiliar na remoção do solvente. Ordens de adição alternativas, tal como formação de pasta fluida do material

de suporte em um solvente apropriado então adição do ativador, podem ser usadas.

Componentes da Composição de Catalisador Seca por Pulverização

[0127] Em outras modalidades, um suporte é combinado com um ou mais ativadores e é seco por pulverização para formar um ativador suportado. Por exemplo, sílica fumê é combinada com metil alumoxano e então seca por pulverização para formar metil alumoxano suportado. Preferivelmente um suporte é combinado com alumoxano, seco por pulverização e então posto em óleo mineral para formar uma pasta fluida útil em algumas modalidades da invenção.

[0128] Em outras modalidades, um ou mais dos compostos de catalisador descritos acima foram combinados com material(ais) de suporte opcionais e/ou ativador(es) opcional(ais) e secos por pulverização antes de serem combinados com o diluente da pasta fluida.

[0129] Em outras modalidades, os compostos de catalisador e/ou os ativadores são combinados com um material de suporte tal como um material de carga em partícula e então secos por pulverização, por exemplo, para formar um pó de fluxo livre. Secagem por pulverização pode ser através de qualquer meio conhecido na técnica (por exemplo, conforme descrito na EP A 0 668 295 B1, Patente U.S. No. 5.674.795 e Patente U.S. No. 5.672.669, que descrevem particularmente secagem por pulverização de catalisadores suportados). Em geral, uma pessoa pode secar por pulverização os catalisadores pondo o composto de catalisador e o ativador opcional em solução (permitindo que o composto de catalisador e o ativador reajam, se desejado), adição de um material de carga tal como

sílica ou sílica fumê, tal como Gasil® ou Cabosil®, então forçando a solução em pressões altas através de um bocal. A solução pode ser pulverizada sobre uma superfície ou pulverizada de maneira que as gotículas sequem no ar. O método geralmente empregado é dispersar a sílica em tolueno, agitar na solução de ativador e então agitar na solução de composto de catalisador. Concentrações de pasta fluida típicas são cerca de 5 a 8% em peso. Esta formulação pode assentar como uma pasta fluida por 30 minutos com agitação suave ou agitação manual para mantê-la como uma suspensão antes da secagem por pulverização. Em uma modalidade preferida, a constituição do material seco é cerca de 40-50% em peso de ativador (preferivelmente alumoxano), 50-60 de SiO2 e cerca de ~2% em peso de composto catalisador.

[0130] Para misturas de composto de catalisador simples, os dois ou mais compostos de catalisador podem ser adicionados juntos na razão desejada na última etapa. Em outra modalidade, procedimentos mais complexos são possíveis, tal como adição de um primeiro composto de catalisador à mistura de ativador/carga por um tempo de reação t especificado, seguido pela adição da segunda solução de composto de catalisador, misturada por outro tempo especificado x, após o que a mistura é co-pulverizada. Por fim, outro aditivo, tal como 1-hexeno em cerca de 10% em volume pode estar presente na mistura de ativador/carga antes da adição do primeiro composto de catalisador de metal.

[0131] Em outras modalidades, ligantes são adicionados à mistura. Esses podem ser adicionados como um meio para aperfeiçoamento da morfologia da partícula, isto é, estreitamente da distribuição de tamanho de partícula, menor

porosidade das partículas e permitindo uma quantidade reduzida de alumoxano, que está agindo como o 'ligante'.

[0132] Em outras modalidades, uma solução de um composto e metaloceno e ativador opcional pode ser combinada com um composto de catalisador seco por pulverização em pasta fluida diferente e então introduzida em um reator.

[0133] As partículas secas por pulverização são geralmente alimentadas no reator de polimerização como uma pasta fluida de óleo mineral. Concentrações de sólidos em óleo são cerca de 10 a 30% em peso, preferivelmente 15 a 25% em peso. Em algumas modalidades, as partículas secas por pulverização podem ser de menos do que cerca de 10 micrometros de tamanho até cerca de 100 micrometros, comparado com catalisadores suportados convencionais que são de cerca de 50 micrometros. Em uma modalidade preferida o suporte tem um tamanho de partícula médio de 1 a 50 micra, preferivelmente 10 a 40 micra.

Composições de Catalisador

[0134] Tipicamente, a composição de catalisador cuja atividade é controlada de acordo com a invenção compreende (ou é produzida combinando) pelo menos um componente de catalisador em uma pasta fluida de componente de catalisador e/ou pelo menos um componente de catalisador em uma solução de componente de catalisador. Aqui, "pasta fluida" significa uma suspensão de um sólido, onde o sólido pode ou não ser poroso, em um líquido. A pasta fluida do componente de catalisador e a solução de componente de catalisador podem ser combinadas para formar a composição de catalisador que é então introduzida em um reator de polimerização.

Pasta Fluida de Componente de Catalisador

[0135] Em algumas modalidades, a pasta fluida usada para produzir o catalisador ou sistema de catalisador (cuja atividade é controlada de acordo com modalidades típicas da invenção para produção de um produto de polímero bimodal) inclui um ativador e um suporte ou um ativador suportado. Em outras modalidades, a pasta fluida é uma pasta fluida de componentes de catalisador que inclui pelo menos um composto de catalisador em adição ao ativador e ao suporte e/ou o ativador suportado. Em algumas modalidades, o composto de catalisador na pasta fluida é suportado.

[0136] Em outras modalidades, a pasta fluida inclui um ou mais ativador(es) e suporte(s) e/ou ativador(es) suportado(s) e/ou um ou mais composto(s) de catalisador. Por exemplo, a pasta fluida pode incluir dois ou mais ativadores (tal como um alumoxano suportado e um alumoxano modificado) e um composto de catalisador ou a pasta fluida pode incluir um ativador suportado e mais de um composto de catalisador. Preferivelmente, a pasta fluida compreende um ativador suportado e dois compostos de catalisador.

[0137] Em outras modalidades, a pasta fluida compreende ativador suportado e dois compostos de catalisador diferentes, que podem ser adicionados à pasta fluida separadamente ou em combinação.

[0138] Em outra modalidade, a pasta fluida, contendo um alumoxano suportado, é contatada com um composto de catalisador, deixada reagir e em seguida a pasta fluida é contatada com outro composto de catalisador. Em outra modalidade, a pasta fluida contendo um alumoxano suportado é contatada com dois compostos de catalisador ao mesmo tempo, e deixada reagir.

[0139] Em outras modalidades, a razão molar de metal no ativador para metal no composto de catalisador na pasta fluida é 1000:1 a 0,5:1, preferivelmente 300:1 a 1:1, mais preferivelmente 150:1 a 1:1.

[0140] Em outras modalidades a pasta fluida contém um material de suporte que pode ser qualquer material carreador em partícula inerte conhecido na técnica, incluindo, mas não limitado a, sílica, sílica fumê, alumina, argila, talco ou outros materiais de suporte tal como revelado acima. Em uma modalidade preferida, a pasta fluida contém um ativador suportado, tais como aqueles revelados acima, preferivelmente metil alumoxano e/ou metil alumoxano modificado em um suporte de sílica.

[0141] A pasta fluida de componente de catalisador usada em algumas modalidades da invenção é preparada suspendendo os componentes do catalisador, preferivelmente o suporte, o ativador e compostos de catalisador opcionais em um diluente líquido. O diluente líquido é tipicamente um alcano tendo de a partir de 3 a 60 átomos de carbono, preferivelmente tendo de a partir de 5 a 20 átomos de carbono, preferivelmente um alcano ramificado, ou uma composição orgânica tal como óleo mineral ou óleo de silicone. O diluente empregado é preferivelmente líquido sob as condições de polimerização e relativamente inerte. A concentração dos componentes na pasta fluida é controlada de maneira que uma razão desejada de composto(s) de catalisador para o ativador e/ou composto de catalisador para o composto de catalisador seja alimentada ao reator.

[0142] Tipicamente, o composto de catalisador e o suporte e ativador, ou ativador suportado, e o diluente da pasta fluida

são deixados contatar um com o outro por um tempo suficiente para pelo menos 50% dos compostos de catalisador serem depositados em ou sobre o suporte, preferivelmente pelo menos 70%, preferivelmente pelo menos 75%, preferivelmente pelo menos 80%, mais preferivelmente pelo menos 90%, preferivelmente pelo menos 95%, preferivelmente pelo menos 99%. Em uma modalidade, a pasta fluida do componente de catalisador é preparada antes do seu uso. Tempos para mistura são de até 10 horas, tipicamente até 6 horas, mais tipicamente 4 a 6 horas. Em algumas modalidades, um composto de catalisador é considerado estar em ou sobre o suporte se a concentração do composto de catalisador na porção líquida da pasta fluida for reduzida com o tempo após adição do composto de catalisador à pasta fluida. A concentração do composto de catalisador no diluente líquido pode ser medida, por exemplo, através de espectroscopia de plasma indutivamente acoplada (ICPS) - (*Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*) ou através de espectroscopia ultravioleta (UV), após padronização com uma curva de calibragem preparada na faixa de concentração apropriada, como é conhecido na técnica. Então, por exemplo, 70% de um composto de catalisador serão considerados depositados em ou sobre um suporte se a concentração do composto de catalisador no líquido (não incluindo o suporte) for reduzida em 70% de sua concentração inicial.

[0143] Em uma modalidade, os compostos de catalisador podem ser adicionados à pasta fluida como uma solução, pasta fluida ou pó. A pasta fluida de componente de catalisador é preparada antes de seu uso no processo de polimerização da invenção ou a pasta fluida de componente de catalisador pode ser preparada em linha.

[0144] Em uma modalidade, a pasta fluida é preparada combinando os componentes de catalisador, tal como, por exemplo, o catalisador ou catalisador suportado e o suporte e ativador ou ativador suportado, todos de uma vez. Em outra modalidade, a pasta fluida é preparada primeiro adicionando um material de suporte, então adicionando a combinação de um catalisador e um componente ativador.

[0145] Em outra modalidade a pasta fluida compreende um ativador suportado e pelo menos um composto de catalisador onde o composto de catalisador é combinado com a pasta fluida como uma solução. Um solvente preferido é óleo mineral.

[0146] Em outra modalidade, alumoxano, preferivelmente metil alumoxano ou metil alumoxano modificado, é combinado com um suporte tal como sílica calcinada ou sílica fumê para formar um ativador suportado, o ativador suportado é então disperso em um líquido, tal como óleo mineral desgaseificado, e então o um ou mais compostos de catalisador são adicionados à dispersão e misturados para formar a pasta fluida do componente de catalisador. Os compostos de catalisador são preferivelmente adicionados à dispersão como um sólido, pó, solução ou uma pasta fluida, preferivelmente uma pasta fluida de óleo mineral. Se mais de um composto de catalisador for adicionado à dispersão, os compostos do catalisador podem ser adicionados sequencialmente ou ao mesmo tempo.

[0147] Em outra modalidade o composto de catalisador é adicionado à pasta fluida em forma sólida ou de pó. Em uma modalidade, um composto de catalisador contendo Grupo 15 é adicionado à pasta fluida em forma de pó ou sólida. Em outra modalidade, $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$ e/ou $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHHfBz_2$ é adicionado à pasta fluida como um

pó.

[0148] Em uma modalidade a pasta fluida de componente de catalisador compreende óleo mineral e tem uma viscosidade de cerca de 130 a cerca de 2000 cP a 20º C, mais preferivelmente cerca de 180 a cerca de 1500 cP a 20º C e mais preferivelmente ainda cerca de 200 a cerca de 800 cP a 20º C conforme medido com um Reômetro LVDV-III modelo Brookfield alojado em uma caixa seca purgada com nitrogênio (de tal maneira que a atmosfera seja substancialmente livre de umidade e oxigênio, isto é, menos do que vários PPM de cada um). As pastas fluidas de componente de catalisador são feitas em uma caixa seca purgada com nitrogênio e roladas em seus recipientes de vidro fechados até imediatamente antes das medições de viscosidade serem feitas, a fim de assegurar que elas sejam completamente suspensas no início do teste. A temperatura do viscômetro é controlada através de fluido de transferência de calor de circulação de banho de temperatura externo para o viscômetro. O reômetro foi ajustado com o eixo apropriado para o material de teste conforme especificado no guia de aplicação da unidade. Tipicamente, um eixo SC4-34 ou SC4-25 foi usado. Análise de dados foi realizada usando software Rheocalc V1.1, copyright 1995, Brookfield Engineering Laboratories, preferivelmente comprado e usado com a unidade.

[0149] Em uma modalidade, a pasta fluida do componente de catalisador compreende um ativador suportado e um ou mais ou uma combinação do(s) composto(s) de catalisador descritos nas Fórmula I a IX acima.

[0150] Em outra modalidade, a pasta fluida do componente de catalisador compreende um ativador suportado e um ou mais ou

uma combinação do(s) composto(s) de catalisador representados pelas Fórmulas I ou II descritas acima.

[0151] Em outra modalidade, a pasta fluida do componente de catalisador compreende um ativador suportado e um ou mais ou combinação do(s) composto(s) de catalisador de ligante representados pelas Fórmulas III a VI descritas acima.

[0152] Em outra modalidade, a pasta fluida compreende ativador suportado, um composto(s) de catalisador do Grupo 15 representado(s) pela Fórmula I ou II descrita acima e um composto(s) de catalisador ligante representado pelas Fórmulas III a VI.

[0153] Em outra modalidade, a pasta fluida compreende alumoxano suportado e $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\ MBz_2$ onde M é um metal do Grupo 4, cada Bz é independentemente um grupo benzila e Me é metila.

[0154] Em outra modalidade, a pasta fluida compreende um alumoxano suportado, um composto de catalisadores do Grupo 15 e um dos que seguem: bis(n-propil ciclopentadienil)-MX_2, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX_2, bis(indenil)-MX_2, ou (tetrametilciclopentadienil) (n-propil ciclopentadienil) MX_2, onde M is zircônio, háfnio ou titânio e X é cloro, bromo ou flúor.

[0155] Para produzir o catalisador ou sistema de catalisador (cuja atividade é controlada de acordo com modalidades típicas da invenção para produção de um produto de polímero bimodal), qualquer uma das pastas fluidas contendo componente de catalisador descritas pode ser combinada com qualquer uma das soluções contendo componente de catalisador descritas. Mais de uma pasta fluida contendo componente de catalisador pode ser utilizada.

Solução de Componente de Catalisador

[0156] A solução de composição de catalisador que pode ser usada para produzir uma composição de catalisador (cuja atividade é controlada de acordo com modalidades típicas da invenção para produção de um produto de polímero bimodal) pode incluir pelo menos um composto de catalisador ou um ativador e pelo menos um composto catalisador.

[0157] Em algumas modalidades, a solução de componente de catalisador usada no método da invenção é preparada dissolvendo um composto de catalisador e ativadores opcionais em um solvente líquido. O solvente líquido é tipicamente um alcano, tal como C_5 a C_{30} alcano, preferivelmente um C_5 a C_{10} alcano. Alcanos cíclicos tal como cicloexano e compostos aromáticos tal como tolueno podem ser também usados. Ainda, óleo mineral pode ser usado como um solvente. A solução empregada deve ser líquida sob as condições de polimerização e relativamente inerte. Em uma modalidade, o líquido utilizado na solução de composto de catalisador é diferente do diluente usado na pasta fluida de componente do componente do catalisador. Em outras modalidades, o líquido utilizado na solução de composto de catalisador é o mesmo o diluente usado na solução de componente de catalisador.

[0158] Em algumas modalidades, a razão de metal no ativador para metal no composto de catalisador na solução é 1000:1 a 0,5:1, preferivelmente 300:1 a 1:1, mais preferivelmente 150:1 a 1:1.

[0159] Em algumas modalidades, o ativador e o composto do catalisador estão presentes na solução até cerca de 90% em peso, preferivelmente até cerca de 50% em peso, preferivelmente até cerca de 20% em peso, preferivelmente até

cerca de 10% em peso, mais preferivelmente até cerca de 5% em peso, mais preferivelmente menos do que 1% em peso, mais preferivelmente entre 100 ppm e 1% em peso com base no peso do solvente e no ativador ou composto do catalisador.

[0160] Em algumas modalidades, a solução de componente de catalisador compreende qualquer um dos compostos de catalisador descritos nas Fórmulas I a IX acima.

[0161] Em outras modalidades, a solução de componente de catalisador compreende um composto de catalisador do Grupo 15 representado pela Fórmula I ou II descrita acima.

[0162] Em outras modalidades, a solução de componente de catalisador compreende um composto de catalisador de ligante representado pelas Fórmulas III a VI descritas acima.

[0163] Em algumas modalidades, a solução compreende bis(n-propil ciclopentadienil)-MX_2, (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil) MX_2, bis(indenil)-MX_2, (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil) MX_2, onde M é um metal do Grupo 4, preferivelmente zircônio, háfnio ou titânio e X is cloro, bromo ou flúor.

Composições de Catalisador

[0164] Para produzir uma composição de catalisador (cuja atividade é controlada de acordo com modalidades típicas da invenção para produção de um produto de polímero bimodal), uma ou mais das soluções contendo componente de catalisador descritas aqui podem ser combinadas com uma ou mais das pastas fluidas contendo componente de catalisador. Em geral, a pasta fluida de componente de catalisador e a solução de componente de catalisador são misturadas no processo da invenção para formar a composição de catalisador final, que é então introduzida em um reator de polimerização e combinada

com e uma ou mais olefinas. Mais de uma solução contendo componente de catalisador pode ser utilizada.

[0165] Em uma modalidade, a pasta fluida contém pelo menos um suporte e pelo menos um ativador, preferivelmente um ativador suportado, e a solução contém pelo menos um composto de catalisador. Em outra modalidade, a pasta fluida de componente de catalisador contém um suporte, e um ativador e/ou um ativador suportado, e a solução de componente de catalisador contém pelo menos um composto de catalisador e pelo menos um ativador.

[0166] Em uma modalidade, a pasta fluida contém pelo menos um suporte e pelo menos um ativador, preferivelmente um ativador suportado, e a solução contém um ou mais composto(s) de catalisador e/ou um ou mais composto(s) de ativador.

[0167] Em outras modalidades, a pasta fluida de componente de catalisador contém mais de um suporte, ativador e/ou ativador suportado, e a solução de componente de catalisador contém pelo menos um composto de catalisador e/ou pelo menos um ativador.

[0168] Em outras modalidades, a pasta fluida do componente de catalisador contém um suporte, um ativador e/ou um ativador suportado, e também contem um composto de catalisador e/ou um composto de catalisador suportado, e a solução de componente de catalisador contém um ou mais composto(s) de catalisador e/ou pelo menos um ativador.

[0169] Em outras modalidades, a pasta fluida de componente de catalisador contém mais de um suporte, ativador e/ou ativadores suportados e mais de um composto de catalisador e/ou composto de catalisador suportado, e a solução do componente do catalisador contém pelo menos um composto de

catalisador e/ou pelo menos um ativador.

[0170] Em uma modalidade da composição de catalisador, formada combinando a pasta fluida de componente de catalisador e a solução de componente de catalisador, tem uma viscosidade de cerca de 130 a cerca de 2000 cP a 20º C, mais preferivelmente cerca de 180 a cerca de 1500 cP a 20º C, mais preferivelmente ainda cerca de 200 a cerca de 800 cP a 20º C.

[0171] Em outra modalidade, a solução de componente de catalisador compreende até 80% em peso, preferivelmente até 50% em peso, preferivelmente até 20% em peso, preferivelmente até 15% em peso, mais preferivelmente entre 1 a 10% em peso, mais preferivelmente 3 a 8% em peso da combinação da solução de componente de catalisador e da pasta fluida de componente de catalisador, com base no peso da solução e da pasta fluida. Em outra modalidade preferida, a solução de componente de catalisador compreende óleo mineral e compreende até 90% em peso, preferivelmente até 80% em peso, mais preferivelmente entre 1 a 50% em peso e mais preferivelmente 1 a 20% em peso da combinação da solução de componente de catalisador e da pasta fluida de componente de catalisador, com base no peso da solução e da pasta fluida.

[0172] Em algumas modalidades, a pasta fluida de componente de catalisador (ou composição de catalisador) é alimentada ao reator de polimerização usando um alimentador de pasta fluida (por exemplo, um alimentador de pasta fluida descrito na Patente U.S. 5.674.795).

[0173] Em uma modalidade, a solução de componente de catalisador, compreendendo um composto de catalisador, é contatada com a pasta fluida de componente de catalisador de maneira que pelo menos 50% do composto de catalisador

originalmente na solução de componente de catalisador sejam depositados em ou sobre o suporte, preferivelmente pelo menos 70%, preferivelmente pelo menos 75%, preferivelmente pelo menos 80%, mais preferivelmente pelo menos 90%, preferivelmente pelo menos 95%, preferivelmente pelo menos 99%.

[0174] Em outra modalidade, a solução de componente de catalisador compreendendo um composto de catalisador de metaloceno é contatada com uma pasta fluida de componente de catalisador compreendendo um suporte e um ativador, preferivelmente um ativador suportado, para formar uma composição de catalisador imobilizada. Após contato, todo ou substancialmente todo, preferivelmente pelo menos 50%, preferivelmente pelo menos 70%, preferivelmente pelo menos 75%, preferivelmente pelo menos 80%, mais preferivelmente pelo menos 90%, mais preferivelmente pelo menos 95%, preferivelmente pelo menos 99% do composto de catalisador da solução de componente de catalisador são depositados em ou sobre o suporte inicialmente contido na pasta fluida de componente de catalisador. Em uma modalidade, um composto de catalisador será considerado estar em ou sobre o suporte se a concentração do composto de catalisador na porção líquida da combinação for reduzida com o tempo após adição do composto de catalisador a partir da solução.

[0175] Em outra modalidade, o ativador suportado está em um óleo mineral que é então contatado com uma solução de catalisador de metaloceno antes da introdução da composição de catalisador no reator, preferivelmente onde o contato acontece em linha.

[0176] Em outra modalidade, o sistema de composição de

catalisador ou componentes do mesmo podem ser contatados com um sal de metal de carboxilato conforme descrito na publicação PCT WO 00/02930 e no WO 00/02931.

[0177] Em outra modalidade a solução compreende um composto de catalisador e a pasta fluida compreende um ativador suportado, tal como alumoxano suportado, e dois ou mais compostos de catalisador, que podem ser iguais ou diferentes do composto de catalisador na solução. Os dois compostos de catalisador podem ser adicionados à pasta fluida antes ou após o ativador suportado. Em uma modalidade preferida o ativador suportado é adicionado ao diluente líquido primeiro para formar uma pasta fluida, então um composto de catalisador é adicionado à pasta fluida, e em seguida outro composto de catalisador é adicionado à pasta fluida. O segundo catalisador é preferivelmente adicionado após o primeiro composto de catalisador e o ativador suportado foi contatado por pelo menos 1 minuto, preferivelmente pelo menos 15 minutos, mais preferivelmente pelo menos 30 minutos, mais preferivelmente pelo menos 60 minutos, mais preferivelmente pelo menos 120 minutos, mais preferivelmente pelo menos 360 minutos.

[0178] Em outra modalidade dois compostos de catalisador são adicionados à pasta fluida ao mesmo tempo, nas mesmas soluções ou em soluções diferentes. Em outra modalidade, um composto de catalisador é contatado com um ativador não-suportado antes de ser posto na pasta fluida. Em uma modalidade preferida, o ativador não-suportado é um alumoxano modificado ou não-modificado, tal como metil alumoxano.

[0179] Em outra modalidade, um composto de catalisador é adicionado à solução ou pasta fluida em suas partes

constituintes de compostos de metal e ligantes. Por exemplo, grupos ciclopentadienila tais como grupos ciclopentadienila, indeno, fluoreno substituídos ou não substituídos e compostos de metal tal como tetraaleto de zircônio podem ser adicionados à pasta fluida ou solução ou ambas e deixados reagir nelas. Da mesma maneira, uma pessoa pode adicionar compostos de metal e/ou ligantes à solução e/ou pasta fluida que já contém compostos de catalisador. Os compostos de metal e ligantes podem ser iguais ou diferentes dos componentes do composto de catalisador na solução ou pasta fluida. Em outra modalidade ligantes e/ou compostos de metal podem ser adicionados a ambas a solução e a pasta fluida.

[0180] Em outra modalidade, a composição de catalisador compreende um composto de catalisador de "bisamida" (isto é, um composto bis(arilamido) do Grupo 4 descrito por D.H. McConville e outros em *Organometallics* 1195, 14, 5478-5480 ou compostos de catalisador bis(amido) em ponte descritos no WO 96/27439) combinados com um ativador, secos por pulverização para um estado de pó, então combinados com óleo mineral para formar uma pasta fluida. A combinação pode então ser combinada com várias soluções de componente de catalisador para formar um sistema de catalisador múltiplo particularmente eficaz. Compostos de catalisador preferidos incluem aqueles descritos acima como catalisadores de metaloceno. Em outra modalidade preferida a pasta fluida compreende um ativador suportado e a solução compreende um composto de catalisador. Os compostos de catalisador podem ser selecionados de vários compostos de catalisador descritos acima incluindo metalocenos.

[0181] Em outra modalidade, a pasta fluida de componente de

catalisador compreende [(2,4,6-$Me_3C_6H_2$) $NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$ ou [(2,4,6-$Me_3C_6H_2$)$NCH_2CH_2]_2NHHfBz_2$, onde cada Bz é independentemente um grupo benzila, Me é metila e a solução compreende bis(n-propil ciclopentadienil)-MX_2 , (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)MX_2, bis (indenil)-MX_2 ou (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil) MX_2, onde M is zircônio, háfnio ou titânio e X is cloro, bromo ou flúor.

[0182] Em outra modalidade, a solução de componente de catalisador compreende [(2,4,6$Me_3C_6H_2$) $NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$ ou [(2,4,6-$Me_3C_6H_2$) $NCH_2CH_2]_2NHHfBz_2$, onde cada Bz é independentemente um grupo benzila, Me é metila e a pasta fluida compreende: 1) alumoxano suportado e 2) bis(n-propil ciclopentadienil)-MX_2, pentametilciclopentadienil)(n-propilciclo-pentadienil) MX_2, bis(indenil)-MX_2 ou (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil) MX_2, onde M is zircônio, háfnio ou titânio e X é cloro, bromo ou flúor.

[0183] Em outra modalidade, a pasta fluida de componente de catalisador compreende: 1) um alumoxano suportado, 2) bis(n-propil ciclopentadienil)-MX_2, (pentametilciclopentadienil)(n-propil- ciclopentadienil)MX_2, bis (indenil)-MX_2, (tetrametilciclopentadienil) (n-propilciclopentadienil) MX_2, onde M is zircônio, háfnio ou titânio e X é cloro, bromo ou flúor e 3) [(2,4,6-$Me_3C_6H_2$)$NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$ ou [(2,4,6-$Me_3C_6H_2$)$NCH_2CH_2]_2NHHfBz_2$ e a solução compreende um composto metaloceno.

[0184] Em outra modalidade, a pasta fluida de componente de catalisador compreende óleo mineral e um composto de catalisador seco por pulverização. Em outra modalidade, o

composto de catalisador seco por pulverização é um composto contendo metal do Grupo 15. Em uma modalidade preferida, o composto de catalisador seco por pulverização compreende $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$.

[0185] Em outra modalidade, o composto de catalisador e o ativador suportado podem ser combinados antes de serem combinados com o diluente da pasta fluida ou após.

[0186] Em outra modalidade a solução de componente de catalisador compreende um composto de catalisador de bicloreto de bis-indenil zircônio, bicloreto de bis(n-propil ciclopentadienil)zircônio, bicloreto de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio, bicloreto de (tetrametilciclopentadienila)(n-propilciclopentadienil)zircônio ou uma mistura dos mesmos.

[0187] Em outra modalidade, um primeiro composto de catalisador é combinado com um ativador suportado na pasta fluida e um segundo composto de catalisador e um ativador são combinados na solução e em seguida os dois são misturados em linha. Em outra modalidade, o um ativador é um alumoxano e o outro ativador é um ativador baseado em boro.

[0188] Em outra modalidade a pasta fluida do componente de catalisador compreende óleo mineral, seco por pulverização $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$ e a solução compreende bicloreto de bis(n-propil ciclopentadienil)zircônio.

[0189] Em uma modalidade, a pasta fluida de componente de catalisador compreende ativador suportado e um composto de catalisador e a solução compreende um composto de catalisador diferente de alguma maneira do composto de catalisador na pasta fluida. Por exemplo, o composto de catalisador de pasta

fluida poderia ser um composto representado pela Fórmula I ou II descrita acima, enquanto o composto de catalisador de solução poderia ser um composto de catalisador descrito pela Fórmula III, IV, V, VI ou VII ou vice versa.

[0190] Em algumas modalidades para produção de um produto de polímero bimodal, a composição de catalisador inclui um primeiro composto de catalisador misturado com um ativador na pasta fluida, ao qual é adicionada (on-line) uma solução de um composto de catalisador diferente que é capaz de ser ativado pelo mesmo ativador. Uma vez que os dois compostos de catalisador são introduzidos na linha de alimentação independentemente, é mais fácil controlar a quantidade das frações de LMW e HMW do produto bimodal, supondo que cada catalisador produz pelo menos uma fração (espécie) de polímero.

[0191] Em modalidades preferidas para produção de um produto de polímero bimodal, um composto de catalisador contendo metal do Grupo 15 e um componente de catalisador de metaloceno são combinados (por exemplo, com alumoxano suportado), e a atividade da composição de catalisador resultante é controlada de acordo com a invenção. Tipicamente os dois compostos de catalisador são combinados em uma pasta fluida com o alumoxano suportado e a pasta fluida é combinada com uma solução de trim de um ou outro dos dois compostos de catalisador.

[0192] Em outras modalidades para produção de um produto de polímero bimodal, bicloreto de $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHHfBz_2$ e bis(n-propil ciclopentadienil) zircônio, onde "Bz" significa benzila, são combinados (por exemplo, com metil alumoxano suportado) para formar um sistema de catalisador

bimodal, e atividade do sistema de catalisador resultante é controlada de acordo com a invenção. Tipicamente os dois compostos de catalisador são combinados em uma pasta fluida com o alumoxano suportado e a pasta fluida é combinada com uma solução de apara que compreende ou um ou outro dos dois compostos de catalisador. O produto formado no reator é regulado variando a quantidade de solução de apara combinada com a pasta fluida em linha (isto é, a mistura é aparada). Em uma modalidade esta combinação de catalisador é então usada para polimerizar olefina(s), preferivelmente etileno, em uma temperatura de polimerização de 80 a 110º C.

[0193] Em algumas modalidades, a concentração da pasta fluida de componente de catalisador é mantida em mais de 0 a 90% em peso de sólidos, mais preferivelmente 1 a 50% em peso, mais preferivelmente 5 a 40% em peso, mais preferivelmente 10 a 30% em peso, com base no peso da pasta fluida. Em outra modalidade preferida o ativador está presente no suporte entre cerca de 0,5 a cerca de 7 mmol/g, preferivelmente cerca de 2 a cerca de 6 mmol/g, mais preferivelmente entre cerca de 4 a cerca de 5 mmol/g. Em outra modalidade preferida, a quantidade total de composto de catalisador presente no suporte, preferivelmente um ativador suportado, é cerca de 1 a cerca de 40 µmol/g, preferivelmente cerca de 10 a cerca de 38 µmol/g, mais preferivelmente 30 a 36 µmol/g.

[0194] Em uma modalidade, a razão de mol final (isto é, após combinação da solução e da pasta fluía) do metal dos compostos de catalisador e do metal do ativador está na faixa de a partir de cerca de 1000:1 a cerca de 0,5:1, preferivelmente de a partir de cerca de 300:1 a cerca de 1:1, mais preferivelmente de a partir de cerca de 150:1 a cerca de

1:1, para boranos, boratos, aluminatos, etc, a razão é preferivelmente cerca de 1:1 a cerca de 10:1 e para compostos de alquil alumínio (tal como cloreto de dietilalumínio combinado com água) a razão é preferivelmente cerca de 0,5:1 a cerca de 10:1.

[0195] Em uma modalidade, o composto de catalisador usado na pasta fluida não é solúvel no solvente usado na solução. Por "não-solúvel" quer dizer que não mais do que 5% em peso do material dissolvem no solvente a 20º C e menos do que 3 minutos de agitação, preferivelmente não mais do que 1% em peso, preferivelmente não mais do que 0,1% em peso, preferivelmente não mais do que 0,01% em peso. Em uma modalidade preferida, o composto de catalisador usado na pasta fluida é pelo menos apenas ligeiramente solúvel em um hidrocarbono aromático. Em uma modalidade preferida o composto de catalisador usado na pasta fluida não é solúvel em óleo mineral, solvente aromático ou hidrocarbono alifático (por exemplo, pentano ou heptano).

Aplicação das Composições de Catalisador

[0196] Em uma classe de modalidades do método da invenção, uma pasta fluida de componente de catalisador é combinada com e/ou reagida com uma solução de componente de catalisador para formar uma composição de catalisador *in- line*. A composição de catalisador resultante é então introduzida em um reator de polimerização e a atividade da composição de catalisador é controlada de acordo com a invenção. Tipicamente, a composição de catalisador é introduzida no reator utilizando um sistema de alimentação de catalisador que inclui um recipiente de manutenção de pasta fluida de componente de catalisador, um recipiente para manutenção de

solução de componente de catalisador e um alimentador de pasta fluida.

[0197] Em seguida a requerente descreve modalidades nesta classe com referência à Figura 1. Em operação do sistema da figura 1, uma pasta fluida de componente de catalisador (por exemplo, uma pasta fluida de óleo mineral incluindo pelo menos um suporte e pelo menos um ativador, preferivelmente pelo menos um ativador suportado, e opcionalmente pelo menos um composto de catalisador) é posto no recipiente A. Em uma modalidade preferida, o recipiente A é um tanque de manutenção agitado projetado para manter a concentração de sólidos homogênea. A solução de componente do catalisador é preparada misturando um solvente e pelo menos um composto de catalisador e/ou ativador e a solução é posta no recipiente C. A pasta fluida do componente de catalisador é então combinada *in-line* com a solução de componente de catalisador para formar uma composição de catalisador final. Um agente de nucleação, tal como sílica, alumina, sílica fumê ou qualquer outra matéria em partícula (B) pode ser adicionado à pasta fluida e/ou à solução *in-line* ou no recipiente A ou C. Similarmente, ativadores ou compostos de catalisador adicionais podem ser adicionados *in-line*. A pasta fluida e a solução de componente de catalisador são preferivelmente misturadas in-line em algum ponto (E) por um período de tempo. Por exemplo, a solução e a pasta fluida podem ser misturadas utilizando um misturador estático ou um recipiente de agitação. A mistura da pasta fluida de componente de catalisador e solução de componente de catalisador deve ser longa o suficiente para permitir que o composto de catalisador na solução de componente de catalisador disperse

na pasta fluida de componente de catalisador de maneira que o componente de catalisador, originalmente na solução, migre para o ativador suportado originalmente presente na pasta fluida. A combinação então se torna uma dispersão uniforme de compostos de catalisador no ativador suportado formando a composição de catalisador. A duração de tempo que a pasta fluida e a solução são contatadas é tipicamente até cerca de 120 minutos, preferivelmente cerca de 1 a cerca de 60 minutos e mais preferivelmente cerca de 3 ou 4 minutos a cerca de 40 minutos.

[0198] Em outra modalidade, pelo menos um de alquila de alumínio, uma alquila de alumínio etoxilada, um alumoxano, um agente antiestático e um ativador de borato (por exemplo, um C_1 a C_{15} alquil alumínio (por exemplo, tri-isobutil alumínio, trimetil alumínio ou similar), um C_1 a C_{15} alquil alumínio etoxilado ou metil alumoxano, etil alumoxano, isobutilalumoxano e/ou alumoxano modificado) é adicionado a uma mistura de pasta fluida de catalisador e a solução de catalisador *in-line*. A corrente ("F" na Figura 1) de alquila(s), agentes antiestáticos, ativador(es) de borato e/ou alumoxano(s) pode ser adicionada diretamente à combinação da solução e pasta fluida ou pode ser adicionada através de uma corrente ("G" na Figura 1) de pelo menos um agente de condensação induzida ("ICA"). A corrente G pode ser ou inclui isopentano, hexano, heptano e/ou octano ou outro alcano ou outro ICA (isopentano e/ou hexano são preferidos em algumas aplicações). Preferivelmente, as alquilas, agentes antiestáticos, ativadores de borato e/ou alumoxanos adicionados estão presentes em até cerca de 500 ppm, mais preferivelmente em cerca de 1 a cerca de 300 ppm, mais

preferivelmente a 10 a cerca de 300 ppm, mais preferivelmente em cerca de 10 a cerca de 100 ppm. A corrente de ICA (G) é tipicamente adicionada à mistura da pasta fluida de catalisador e solução de catalisador em uma taxa de cerca de 0,2 kg/h (0,5 lb/h) a cerca de 27 kg/h (60 lb/h). A taxa de alimentação de ICA é preferivelmente controlada de acordo com a invenção. O ICA (e opcionalmente também quaisquer agentes antiestáticos a ser adicionado) pode ser alternativamente adicionado diretamente ao reator ou à linha de reciclagem, sem contato do catalisador antes de entrar no reator.

[0199] Uma corrente de gás carreador H (por exemplo, nitrogênio, argônio, etano ou propano ou outro gás) pode ser também adicionada in-line à mistura de pasta fluida e solução de catalisador. Tipicamente o gás carreador é adicionado em uma taxa de cerca de 0,4 a 45 kg/h (1 lb/h a cerca de 100 lb/h), preferivelmente cerca de 5 a 23 kg/h (1 a cerca de 50 l/h), mais preferivelmente cerca de 0,4 a 11 kg/h (1 a 25 lb/h).

[0200] Opcionalmente, a corrente de carreador líquida é introduzida em uma combinação de solução e pasta fluida de catalisador que esta se movendo em uma direção a jusante. A mistura da solução, a pasta fluida e a corrente de carreador líquida podem passar por um misturador opcional ou comprimento de tubo para mistura antes de ser contatada com uma corrente de gás gasosa.

[0201] Opcionalmente, uma corrente ("J" na Figura 1) de hexano (ou outra alfa-olefina ou diolefina) é adicionada em linha à mistura de pasta fluida e solução de catalisador.

[0202] A mistura de pasta fluida/solução de catalisador (com cada substância adicionada *in ine* com a mesma) é

preferivelmente passada por um tubo de injeção (O) para o reator Q. Em algumas modalidades, o tubo de injeção O aerossoliza a mistura de pasta fluida/solução. Em algumas modalidades preferidas, o tubo de injeção O tem um diâmetro de cerca de 0,16 cm a 1,27 cm (1/16 pol. a cerca de ½ pol), preferivelmente cerca de 0,5 cm a 0,9 cm (3/16 pol. a cerca de 3/8 pol.), mais preferivelmente 0,6 cm a 0,9 cm (1/4 pol. A cerca de 3/8 pol.).

[0203] Em algumas implementações, gás de ciclo (também chamado gás de reciclagem) e gás de monômero (por exemplo, gás de etileno) são introduzidos no reator Q através do tubo de suporte S. Pelo menos um agente de nucleação K (por exemplo, sílica fumê) pode ser adicionado diretamente ao reator Q.

[0204] Em algumas implementações, o reator Q é um reator de fase de gás de leito fluidizado e um *plenum* é usado para criar uma zona de suporte de partícula no reator Q (por exemplo, conforme descrito na Patente U.S. No. 5.693.727) durante a polimerização. O *plenum* pode ter um, dois ou mais bocais de injeção.

[0205] Em algumas implementações onde o reator Q é um reator de fase de gás, e um catalisador de metaloceno ou outro catalisador similar é usado no reator, pelo menos um de oxigênio e fluorbenzeno é adicionado ao reator diretamente ou ao gás de reciclagem para afetar a taxa de polimerização. Então, quando um catalisador de metaloceno (que é sensível a oxigênio ou fluorbenzeno) é usado em combinação com outro catalisador (que não seja sensível a oxigênio) em um reator de fase de gás, oxigênio pode ser usado para modificar a taxa de polimerização de metaloceno com relação à taxa de

polimerização do outro catalisador. Um exemplo de tal combinação de catalisador é bicloreto de bis(n-propil ciclopentadienil) zircônio e $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$, onde Me é metila ou bicloreto de bis(indenil)zircônio e $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHHfBz_2$, onde Me é metila. Por exemplo, se a concentração de oxigênio na alimentação de nitrogênio for alterada de 0,1 ppm para 0,5 ppm, significantemente menos polímero da $ZrCl_2$ bisindenila será produzido e a quantidade relativa de polímero produzido a partir de $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHHfBz_2$ é aumentada. O WO/09328 descreve a adição de água e/ou dióxido de carbono a reatores de polimerização de fase de gás.

[0206] Em outra implementação do sistema da Figura 1, uma pasta fluida compreendendo óleo mineral, pelo menos um composto de catalisador, um suporte e um ativador é misturada em e/ou introduzida do recipiente A. Uma solução de componente de catalisador compreendendo um solvente, tal como tolueno, hexano, óleo mineral ou tetraidrofurano, e um composto de catalisador e/ou um ativador é misturada e/ou introduzida a partir do recipiente C. Agentes de nucleação (B) e (K), tal como sílica fumê, podem ser adicionados em linha em uma ou mais posições e podem ser úmidos ou secos. A pasta fluida e a solução são combinadas e tipicamente misturadas no local E. Opcionalmente alquilas leves (F), tal como triisobutil alumínio, um alumoxano, metilalumoxano modificado e/ou trimetil alumínio, pode ser adicionado em linha diretamente à combinação ou através de uma alimentação G de ICA (o ICA pode ser isopentano). Nitrogênio H e/ou olefina (por exemplo, hexeno) J pode ser também adicionado em linha. A combinação é então injetada através do tubo de

injeção O (por exemplo, tendo 0,3 cm (1/8 pol.) de diâmetro) no reator de fase de gás Q. O tubo de injeção O pode ser suportado dentro de um tubo S de suporte maior (que pode ter 2,54 cm (1 pol.) de diâmetro). Oxigênio pode ser adicionado diretamente ao reator Q ou à corrente de gás de reciclagem P para alterar a atividade de um ou mais catalisadores. Fluxo de gás R (por exemplo, um fluxo de monômero, gás de reciclagem e/ou alcano) entra no reator Q através do tubo de suporte S.

[0207] Em uma implementação, formação de bola de catalisador e/ou entupimento do bocal geral são reduzidos primeiro alimentando uma corrente (G) de carreador de isopentano na combinação da solução e pasta fluida, de maneira que a combinação da solução, pasta fluida e isopentano em seguida flui verticalmente para o reator usando uma varredura de nitrogênio (H) para dispersar a mistura de isopentano/pasta fluida no reator.

[0208] Tipicamente, tubo de injeção de catalisador O passa para o reator Q através de uma gaxeta comprimida e se estende para o leito de fluido em uma distância de cerca de 0,25 cm a 3,1 m (0,1 a 10 pés), preferivelmente cerca de 2,5 cm a 1,8 m (1 pol. A 6 pés) e mais preferivelmente cerca de 5 cm a 1,5 m (2 pol. A 5 pés). Tipicamente, a profundidade de inserção depende do diâmetro do reator e tipicamente se estende em cerca de 1/20 a ½ do diâmetro do reator, preferivelmente cerca de 1/10 a ½ e mais preferivelmente cerca de 1/5 a 1/3 do diâmetro do reator. O final do tubo pode ser cortado perpendicularmente ao eixo para criar um cone ou ponto de bocal com um ângulo variando de 0 a 90 graus, preferivelmente variando de a partir de cerca de 10 a 80 graus. A borda do

furo pode ser levada para uma nova borda de faca. O tubo pode ser posicionado para reduzir adesão de resina ou revestido com um composto antiobstrução ou antiestático. O tubo pode também ser cortado diagonalmente em um ângulo simplesmente de a partir de cerca de 0 a 80 graus da linha axial do tubo, preferivelmente cerca de 0 a 60 graus. A abertura do tubo pode ser igual à do furo do tubo ou expandida ou diminuída para criar um bocal, com queda de pressão e geometria suficientes para prover um *spray* dispersão de uma pasta fluida de solução e/ou pó no reator, preferivelmente no leito fluido.

[0209] O tubo de injeção O é opcionalmente suportado dentro de uma estrutura dentro do leito fluido para prover integridade da estrutura. Este tubo de suporte é tipicamente um tubo de parede pesada com um diâmetro interno de a partir de cerca de 0,64 cm a cerca de 12,7 cm (1/4 pol a 5 pol.), preferivelmente cerca de 1,2 cm a cerca de 7,6 cm (½ pol. a 3 pol.) e mais preferivelmente cerca de 1,9 cm a cerca de 5 cm (3.4 pol. a 2 pol.). O tubo de suporte preferivelmente se estende através da parede do reator para aproximadamente o comprimento do tubo de injeção, permitindo que o tubo de injeção termine dentro do final do tubo de suporte ou passe cerca de 25,4 cm (10 pol.). Preferivelmente, o tubo de injeção se estende cerca de 1,8 cm a 12,7 cm (0,5 a 5 pol.) além da extremidade do tubo de suporte e mais preferivelmente cerca de 2,5 cm a 7,6 cm (1 a 3 pol). O final do tubo de suporte no reator deve ser cortado plano e perpendicular ao eixo do tubo ou, preferivelmente, pode ser estreitado em um ângulo variando de a partir de cerca de 10 a 80 graus. O final do tubo de suporte pode ser polido ou revestido com um

material antiestático ou antiobstrução.

[0210] Um fluxo de purga (R) de fluido (por exemplo, monômero fresco, etileno, hexano, isopentano, gás de reciclagem ou outro gás) é preferivelmente introduzido do exterior do reator para baixo do tubo de suporte S para auxiliar na dispersão da composição de catalisador permitindo a produção de partículas granulares de resina de boa morfologia com aglomeração menor e um APS (tamanho de partícula médio) na faixa de cerca de 0,01 cm a 0,3 cm (0,005 a 0,10 pol.). O fluxo de purga de fluido ajuda a minimizar a obstrução no final do tubo de injeção de catalisador e tubos de suporte. O fluido introduzido no tubo de suporte pode compreender hidrogênio; olefinas ou diolefinas, incluindo, mas não limitado a, C_2 a C_{40} alfa olefinas e C_2 a C_{40} diolefinas, etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, norborneno, penteno, hexadieno, pentadieno, isobutileno, octadieno, ciclopentadieno, comonômero sendo usado na reação de polimerização, hidrogênio; alcanos, tais como C_1 a C_{40} alcanos, incluindo, mas não limitado a, isopentano, hexano, etano, propano, butano e similar; óleo mineral, gás de ciclo com ou sem líquidos condensados; ou qualquer combinação dos mesmos. Preferivelmente o fluxo do tubo de suporte é etileno ou propileno fresco que pode ser aquecido. Ainda, um alcano, tal como, por exemplo, isopentano ou hexano, pode ser incluído no fluxo no nível variando de a partir de cerca de 0,001% em peso a cerca de 50% em peso do fluxo. O alcano pode ser disperso no fluxo e pode sair como gotículas de líquido dispersas ou ser vaporizado na saída do tubo de suporte. A presença de líquido pode reduzir a obstrução na saída.

[0211] A taxa de fluxo de fluido no tubo de suporte varia

de a partir de cerca de 5 a 10.000 pph e é um pouco dependente do tamanho do reator. A velocidade linear do fluido no tubo de suporte varia de a partir de cerca de 11 a 549 km/h (10 a 500 pés/seg), preferivelmente cerca de 22 a 329 km/h (20 a 30 pés/seg) e mais preferivelmente cerca de 33 a 210 km/h (30 a 200 pés/seg).

[0212] Alternativamente, a saída do tubo de suporte pode ser modelada como um bocal no final para formar um jato ou dispersão de gás para auxiliar na distribuição da composição de catalisador. Em uma modalidade, o diâmetro interno do tubo de suporte é reduzido gradualmente em cerca de 3 a 80% no final, preferivelmente cerca de 5 a 50%, em um cone para criar um bocal para acelerar e/ou dispersar o fluxo de fluido. A inserção do tubo de injeção não é impactada pelo cone interno do tubo de suporte.

[0213] Em algumas implementações do sistema da Figura 1, o tempo de contato da pasta fluida e solução de catalisador é variado para ajustar ou controlar a formação do complexo de catalisador ativo.

[0214] Em algumas implementações, a temperatura de contato da pasta fluida e da solução está na faixa de a partir de 0o C a cerca de 80º C, preferivelmente de a partir de cerca de 0o C a cerca de 60º C, mais preferivelmente de a partir de cerca de 10º C a cerca de 50º C e mais preferivelmente de a partir de cerca de 20º C a cerca de 40º C.

[0215] Em algumas implementações, um sistema de catalisador imobilizado é introduzido na presença de um óleo mineral ou um modificador de superfície ou uma combinação dos mesmos (por exemplo, conforme descrito na publicação PCT WO 96/11960 e USSN 09/113.261 depositada em 10 de julho de 1998). Em

outras implementações, uma pasta fluida ou modificador de superfície (T), que pode ser um estearato de alumínio em óleo mineral, é introduzido no reator Q com a combinação da pasta fluida e solução. Em outras implementações, um modificador de superfície, que pode ser estearato de alumínio, é adicionado ao recipiente de pasta fluida A.

[0216] Em outras implementações, um ou todos os catalisadores são combinados com até 6% em peso de um estearato de metal (preferivelmente um estearato de alumínio, mais preferivelmente diestearato de alumínio) ou um agente antiestático baseado no peso do catalisador, qualquer suporte e o estearato ou agente antiestático, preferivelmente 2 a 3% em peso. Em algumas implementações, uma solução ou pasta fluida do estearato de metal ou agente antiestático é alimentada ao reator. O estearato ou agente antiestático pode ser combinado com a pasta fluida no recipiente A ou com a solução no recipiente C ou pode ser co-alimentado (R) com a combinação da pasta fluida e solução. Em uma implementação preferida, os compostos de catalisador e/ou ativadores são combinados com cerca de 0,5 a 4% em peso de um antiestático, tal como uma amina metoxilada, tal como Witco's Kemamine AS-990 da ICI Specialties in Bloomington Delaware.

[0217] Em outras implementações, um sistema de catalisador ou componentes do mesmo são combinados com benzila, xilitol, Irganox® 565, sorbitol ou similar e então alimentado ao reator. Esses agentes podem ser combinados com os compostos de catalisador e/ou ativadores ou podem ser alimentados ao reator em uma solução com ou sem o sistema de catalisador ou seus componentes. Ou esses agentes podem ser combinados com a pasta fluida no recipiente A ou com a solução no recipiente C

ou podem ser co-alimentados (R) com a combinação da pasta fluida e solução.

[0218] Em outras modalidades, soluções e pastas fluidas adicionais podem ser introduzidas no reator durante a polimerização. Por exemplo, em uma modalidade, uma pasta fluida de componente de catalisador é combinada com duas ou mais soluções de catalisador incluindo os mesmos compostos e/ou ativadores de catalisador ou diferentes. Ou uma solução de catalisador pode ser combinada com duas ou mais pastas fluidas de componente de catalisador cada uma tendo os mesmos suportes ou diferentes, e os mesmos compostos de catalisador e/ou ativadores. Similarmente, outra modalidade usa duas ou mais pastas fluidas de componente de catalisador combinadas com duas ou mais soluções de catalisador, preferivelmente em linha, onde as pastas fluidas compreendem cada uma suportes iguais ou diferentes e podem compreender os compostos de catalisador e/ou ativadores iguais ou diferentes e as soluções compreendem os compostos de catalisador e/ou ativadores iguais ou diferentes. Por exemplo, a pasta fluida pode conter um ativador suportado e dois compostos de catalisador diferentes, e duas soluções, cada uma contendo um dos catalisadores na pasta fluida, são cada uma independentemente combinadas em linha com a pasta fluida.

Processo de Polimerização

[0219] Controle da atividade de uma composição de catalisador de acordo com a invenção pode ser realizado durante qualquer uma de uma variedade de reações de polimerização de fase de gás, prosseguindo em qualquer uma de uma faixa ampla de temperaturas e pressões. Particularmente preferidas são modalidades onde atividade de uma composição

de catalisador é controlada durante polimerização da fase de gás que produz um produto de polietileno bimodal (ou outro polietileno bimodal).

[0220] Em algumas modalidades, o processo de polimerização de fase de gás polimeriza um ou mais monômeros de olefina tendo de a partir de 2 a 30 átomos de carbono, preferivelmente 2 a 12 átomos de carbono e mais preferivelmente 2 a 8 átomos de carbono (por exemplo, polimerização de dois ou mais monômeros de olefina de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 e deceno-1).

[0221] Outros monômeros úteis em algumas modalidades do processo de polimerização da invenção incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas tendo 4 a 8 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinila e olefinas cíclicas. Monômeros não limitantes úteis na invenção podem incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno substituído com alquila, etilideno norborneno, diciclopentadieno e ciclopenteno.

[0222] Em uma modalidade preferida um copolímero de etileno é produzido, onde com etileno, um comonômero tendo pelo menos uma alfa-olefina tendo de a partir de 3 a 15 átomos de carbono, preferivelmente de a partir de 4 a 12 átomos de carbono e mais preferivelmente de a partir de 4 a 8 átomos de carbono, é polimerizado em um processo de fase de gás.

[0223] Em outra modalidade, etileno ou propileno é polimerizado com pelo menos dois comonômeros diferentes, opcionalmente um dos quais pode ser um dieno, para formar um terpolímero.

[0224] Em algumas modalidades, a razão em mol de comonômero para etileno, Cx/C2, onde Cx é a quantidade de comonômero e C2 é a quantidade de etileno está entre cerca de 0,0005 a 0,200 (e mais preferivelmente entre cerca de 0,002 a 0,008, exceto onde o produto for pretendido para uso em moldagem por sopro). Com buteno como o comonômero, a razão em mol preferida de comonômero para etileno é tipicamente maior (por exemplo, um valor típico da razão é 0,02).

[0225] Em uma classe de modalidades, o processo de polimerização da invenção é um processo de fase de gás para polimerização de propileno sozinho ou com um ou mais outros monômeros incluindo etileno e/ou outras olefinas tendo de a partir de 4 a 12 átomos de carbono. Polímeros de polipropileno podem ser produzidos usando os catalisadores de metaloceno particularmente em ponte conforme descrito nas Patentes U.S. Nos. 5.296.434 e 5.278.264.

[0226] A pressão do reator em um processo de fase de gás pode variar de a partir de cerca de 690 kPa (100 psig) a cerca de 4138 kPa (600 psig), preferivelmente na faixa de a partir de cerca de 1379 kPa (200 psig) a cerca de 2759 kPa (400 psig), mais preferivelmente na faixa de a partir de cerca de 1724 kPa (250 psig) a cerca de 2414 kPs (350 psig).

[0227] A temperatura do reator em um processo de fase de gás pode variar de a partir de cerca de 30º C a cerca de 120º C, preferivelmente de a partir de cerca de 60º C a cerca de 115º C, mais preferivelmente na faixa de a partir de cerca de 70º C a 110º C e mais preferivelmente na faixa de a partir de cerca de 70º C a cerca de 95º C.

[0228] Outras modalidades de processo de polimerização de fase de gás controláveis de acordo com a invenção são

processos de polimerização em série ou multiestágio ou processos de fase de gás do tipo descrito nas Patentes U.S. Nos. 5.627.242, 5.665.818 e 5.677.375 e Publicações de Patente Europeias EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 e EP-B- 634 421.

[0229] Em modalidades preferidas, uma reação de polimerização controlada de acordo com a invenção produz polímero bimodal em uma taxa na faixa de a partir de cerca de 227 kg/h (500 lbs) de polímero por hora a cerca de 90.900 kg/h (200.000 lbs/h) e preferivelmente não menos do que cerca de (65.000 lbs/h).

[0230] Em uma classe de modalidades, um processo de fase de gás é realizado na presença de um sistema de catalisador de metaloceno e na ausência de ou essencialmente livre de quaisquer sequestrantes, tal como trietialumínio, trimetilalumínio, triisobutilalumínio e tri-n-hexilalumínio e cloreto de dietil alumínio, dibutil zinco e similar. Tal processo é descrito na publicação PCT WO 96/08520 e Patentes U.S. Nos. 5.712.352 e 5.763.543.

[0231] Em algumas modalidades, olefina(s), preferivelmente C_2 a C_{30} olefina(s) ou alfa-olefina(s), preferivelmente etileno ou propileno ou suas combinações são pré-polimerizadas na presença de sistemas de catalisador de metaloceno cuja atividade é controlada de acordo com a invenção. A pré-polimerização pode ser realizada em batelada ou continuamente, e pode acontecer com qualquer monômero de olefina ou combinação e/ou na presença de qualquer agente de controle de peso molecular tal como hidrogênio.

Produtos de Polímero

[0232] Os polímeros produzidos através do processo da

invenção podem ser usados em uma ampla variedade de produtos e aplicações de uso final. Os polímeros produzidos através do processo da invenção incluem polietileno de baixa densidade linear, elastômeros, plastômeros, polietilenos de alta densidade, polietileno de média densidade, polietilenos de baixa densidade, polietilenos de peso molecular alto multimodais ou bimodais, polipropileno e copolímeros de polipropileno.

[0233] Os polímeros, tipicamente polímeros à base de etileno, têm uma densidade na faixa de a partir de 0,86 g/cm^3 a 0,97 g/cm^3, dependendo do uso desejado. Para algumas aplicações uma densidade na faixa de a partir de 0,88 g/cm^3 a 0,92 g/cm^3 é preferida enquanto em outras aplicações, tal como tubo, película e moldagem por sopro, uma densidade na faixa de a partir de 0,930 g/cm^3 a 0,965 g/cm^3 é preferida. Para polímeros de baixa densidade, tais como para aplicações de película, uma densidade de 0,910 g/cm^3 a 0,940 g/cm^3 é preferida. A densidade é medida de acordo com ASTM-D-1238.

[0234] Os polímeros produzidos através do processo da invenção têm tipicamente uma distribuição de peso molecular (o índice de polidispersidade definido acima M_w/M_n) em uma faixa de a partir de cerca de 1,5 a cerca de 70. Em algumas modalidades o polímero produzido tem uma M_w/M_n estreita de cerca de 1,5 a 15. Em outras modalidades, o polímero produzido tem um Mw/Mn de cerca de 30 a 50. Polímeros produzidos de acordo com a invenção podem ter uma distribuição de composição estreita ou ampla conforme medido através do bem conhecido *Composition Distribution Breadth Index* (CDBI).

[0235] Polímeros produzidos de acordo com modalidades

típicas da invenção têm distribuição de peso molecular bimodal. Uma modalidade produz um polímero bimodal tendo as características que seguem: uma densidade de 0,93 a 0,96 g/cm3, um índice de fusão MI (I2) de 0,03-0,10 g/min, um índice de fluxo (I21) de 4-12 g/10 min, uma razão de fluxo de fusão ("MFR" que é igual a I21/I2) e 80-180, um Mw geral de 200.000 a 400.000, um Mn geral de 5.000-10.000 e uma Mw/Mn geral de 20-50. Preferivelmente o polímero tem uma fração de peso molecular baixo (tendo peso molecular médio na faixa de ~500 - ~50.000) com uma densidade de 0,935-0,975 g/cm3 e uma fração de peso molecular alto (tendo peso molecular médio na faixa de ~50.000 - ~8.000.000) com uma densidade de 0,910 - 0,950 g/cm3. Tal polímero bimodal preferido é particularmente útil para aplicações de película e tubo, especialmente para aplicações de tubo PE-100. Preferivelmente, o polímero tem as características de distribuição de peso molecular (MWD) - (*Molecular Weight Distribution*) que seguem. As MWDs, conforme obtido de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), podem sofrer desconvolusão usando um programa de ajuste bimodal. A divisão preferida do polímero, a razão de % em peso de uma fração de HMW (*High Molecular Weight*) (peso molecular alto) e a % em peso de uma fração LMW (*Low Molecular Weight*) (peso molecular baixo), é 20-80 a 80-20, mais preferivelmente 30-70 a 70-30 e mais preferivelmente ainda 40-60 a 60-40. % em peso maior de HMW do que % em peso de LMW é preferida. A curva SEC pode ser analisada mais para dar a porcentagem de % em peso > 1 MM, que é a porcentagem em peso da MWD total que tem um peso molecular maior do que 1 milhão, e % em peso >100K, que é a porcentagem em peso da MWD total que é maior do que 100.00 em peso molecular. A razão de porcentagem em peso % em

peso > 1MM dividida por % em peso > 100K. 100.000 foi usado como uma média aproximada de divisão da MWD total em uma região de peso molecular alto e uma de peso molecular baixo. Esta razão dá uma indicação simples, mas sensível da quantidade relativa da espécie de peso molecular muito alto na região de HWM da MWD. A modalidade preferida do polímero tem a faixa de razão de porcentagem em peso preferida (WPR) (*Weight Percent Ratio*) maior do que 10, mas menor do que 30, preferivelmente maior do que 15 mas menor do que 25. A estabilidade de bolha soprada durante a extrusão da película dependente desta WPR. Um sistema de catalisador que pode ser usado em algumas reações para produzir esses polímeros compreende $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NH\}HfBz_2$ ou $[(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2$ $NH\}ZrBz_2$ combinado com bicloreto de bis(indenil)zircônio, bicloreto de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio ou bicloreto de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio e metilalumoxano suportado.

[0236] A Figura 2 é uma curva de distribuição de peso molecular caracterizando o polímero bimodal descrito no parágrafo anterior. Dois picos diferentes são aparentes na Figura 2, um para a fração de HMW e um para a fração de LMW do polímero (cada pico correspondendo a uma das curvas que sofrem desconvolusão também mostradas na Figura 2). A tabela que segue indica parâmetros do polímero cuja curva de distribuição de peso molecular é mostrada na Figura 2:

	LMW	HMW	Geral
M_n:	3,231	91,514	8,076
M_w:	12,307	505,322	291,217
M_w/M_n:	3,81	5,52	36,06
% p/p:	43,57%	56,43%	

[0237] O polímero bimodal caracterizado pela Figura 2 é esperado exibir excelente estabilidade de bolha e boas características de extrusão de película, com excelentes características de retirada, e ser útil para produzir películas tendo espessura tão baixa quanto 0,35 mil com excelente resistência a impacto de arremesso (adequada para aplicações de bolsa para compras).

[0238] Em outra modalidade um polímero bimodal produzido de acordo com a presente invenção tem as características que seguem: uma densidade de 0,93 a 0,97 g/cm3, um MI (I2) de 0,02-0,5 g/10 min, um índice de fluxo ("FI" ou "I_{21}") de 10-40 g/10 min um MFR (I_{21}/I_2) de 50-300, um M_w de 100.000 a 500.000, um Mn de 8.000-20.000 e uma M_w/M_n de 10-40. Tal polímero é particularmente útil para aplicações de moldagem por sopro, e seria esperado exibir excelente desempenho Bent Strip ESCR (resistência à quebra por estresse ambiental), excedendo muito aquela de HDPE unimodal, e ser útil para produzir garrafas moldadas por sopro que são facilmente aparadas e têm acabamento opaco (frequentemente preferido ao acabamento translúcido de HDPE unimodal).

[0239] Outras modalidades do método de polimerização da invenção produzem polímeros baseados em propileno. Esses polímeros incluem polipropileno atático, polipropileno isotático, polipropileno hemi-isotático ou sindiotático ou misturas dos mesmos produzidas usando dois ou mais catalisadores diferentes de acordo com a presente invenção. Outros polímeros de propileno incluem copolímeros em bloco ou impacto de propileno. Polímeros de propileno deste tipo são bem conhecidos na técnica.

[0240] Polímeros produzidos de acordo com algumas

modalidades da invenção podem ser misturados e/ou co-extrudados com outros polímeros. Exemplos não limitantes de outros polímeros incluem polietilenos baixa densidade lineares produzidos através de catalisadores Ziegler-Natta e/ou de metaloceno, elastômeros, plastômeros, polietileno de baixa densidade de alta pressão, polietilenos de alta densidade, polipropilenos e similar.

[0241] Polímeros produzidos de acordo com algumas modalidades da invenção e misturas dos mesmos são úteis em tais operações de formação como extrusão e co-extrusão de película, folha e fibra bem como moldagem por sopro, moldagem por injeção e moldagem giratória. A película inclui películas sopradas ou fundidas formadas através de co-extrusão ou através de laminação útil como película de reticulação, película de adesão, película de esticamento, películas de vedação, películas orientadas, embalagem de salgadinho, bolsas para peso, sacolas para compras, embalagem para alimento assado e congelado, embalagem médica, alinhadores industriais, membranas, etc, em aplicações de contato com alimento e sem contato com alimento. As fibras incluem fiação de fusão, fiação de solução e operações de fibra soprada por fusão para uso em forma de tecido ou não-tecido para fazer filtros, tecidos para fralda, vestimentas médicas, geotêxteis, etc. Artigos extrudados incluem tubulação médica, revestimentos e fios e cabos, tubo, gemomembranas e plásticos *pond liners*. Artigos moldados incluem construções de camada única ou multicamada na forma de garrafas, tanques, artigos ocos grandes, recipientes para alimento rígidos e brinquedos, etc.

[0242] Em algumas modalidades, o método da invenção produz

polímero bimodal adequado para ser formado em tubos através de métodos conhecidos na técnica. Para aplicações de tubo, os polímeros podem ter um índice de fluxo (I21) de a partir de cerca de 2 a cerca de 10 dg/min e preferivelmente de a partir de cerca de 2 a cerca de 8 dg/min. Em algumas modalidades, o tubo satisfaz as qualificações ISO. Em algumas modalidades, a presente invenção é usada para fazer tubo de polietileno tendo um T_c S-4 previsto para tubo de 110 mm de menos do que -5º C, preferivelmente de menos do que -15º C e mais preferivelmente menos do que -40º C (ISSO DIS 13477/ASTM F1589).

[0243] Poliolefinas produzidas de acordo com algumas modalidades da invenção podem ser formadas em películas, artigos moldados (incluindo tubos), folhas, revestimento para fio e cabo e similar. As películas podem ser formadas através de qualquer uma das técnicas convencionais conhecidas no campo incluindo extrusão, co-extrusão, laminação, sopro e fusão. A película pode ser obtida através do processo de película plana ou tubular que pode ser seguido por orientação em uma direção uniaxial ou em duas direções mutuamente perpendiculares no plano da película para os mesmos graus ou graus diferentes. A orientação pode ser até o mesmo grau em ambas as direções ou pode ser para graus diferentes. Métodos particularmente preferidos para formar os polímeros em películas incluem extrusão ou co-extrusão em uma linha de película soprada ou fundida.

[0244] Embora não desejando ser limitado a nenhuma teoria, acredita-se que polímeros bimodais produzidos de acordo com modalidades típicas da invenção tenham a vantagem única que frações de polímero de HMW e LMW do produto estão tão

intimamente misturadas que há uma distribuição uniforme dos dois polímeros nas partículas de polímero conforme elas saem do reator.

[0245] Tipicamente, o polímero bimodal produzido de acordo com a invenção tem o atributo desejado que o índice de polidispersidade M_w/M_n das frações diferentes não varia significantemente.

[0246] Em modalidades preferidas, o polímero bimodal produzido de acordo com a invenção compreende 10-90% em peso de polímero de peso molecular baixo (baixo é 50.000 ou menos, preferivelmente 40.000 ou menos), preferivelmente 20 a 80% em peso, mais preferivelmente 40-60% em peso, com base no peso do polímero.

[0247] Em algumas modalidades, a poliolefina bimodal produzida tem pelo menos duas espécies de pesos moleculares presentes em mais de 20% em peso com base no peso do polímero.

[0248] A fim de prover uma melhor compreensão da presente invenção, os exemplos que seguem são providos.

Exemplos

[0249] Deve ser compreendido que embora a invenção tenha sido descrita em conjunto com as suas modalidades específicas, o relatório acima pretende ilustrar e não limitar o escopo da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações serão aparentes àqueles versados na técnica à qual a invenção pertence.

[0250] Desta maneira, os exemplos que seguem são mostrados de maneira a prover os versados na técnica com revelação e descrição completas de como fazer e usar os compostos da invenção, e não pretendem limitar o escopo do que os

inventores consideram sua invenção.

[0251] Testes durante uma reação de polimerização produzindo polietileno bimodal em um reator de leito fluidizado (em um modo de operação de reator não condensado) usando um sistema de catalisador compreendendo um composto de catalisador contendo Grupo 15 e metal (para polimerização com catálise de uma fração de HMW do produto), um componente de catalisador de metaloceno (para polimerização com catálise de uma fração de LMW do produto), e uma solução de apara, indicaram aos inventores que aumento da concentração de isopentano no reator (enquanto mantendo outros parâmetros de reação pelo menos substancialmente constantes) quase imediatamente diminui o consumo de hidrogênio com relação ao consumo de alimentação de etileno. Isto indica que a concentração de isopentano aumentada aumentou a atividade do composto de catalisador contendo Grupo 15 e metal relativo àquela do composto de catalisador de metaloceno. O componente do sistema de catalisador bimodal para polimerização com catálise da fração de HMW do produto era o composto contendo zircônio identificado acima como "Composto 1" (também referido como "dibenzil bis(arilamido"Zr"). Em alguns testes, o componente de catalisador de metaloceno do sistema de catalisador bimodal (para polimerização com catálise da fração de LMW do produto) incluía ligantes ligados a bicloreto de zircônio (por exemplo, bicloreto de tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil) Zr ou bicloreto de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)Zr ou bicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)Zr); em outros ele inclui ligantes ligados a dimetil zircônio (por exemplo, dimetil

tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil) Zr ou dimetil (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil) Zr. A solução de apara do sistema de catalisador bimodal incluía um pouco do componente de catalisador de metaloceno.

[0252] Os testes foram realizados com uma composição de catalisador do tipo mencionado em um reator de polimerização de leito fluidizado operando com uma concentração de isopentano inicial de cerca de 5%, uma pressão total de cerca de 1863 kPa (270 psig), uma pressão parcial de etileno de 1518 kPa (220 psi) e uma razão de concentração de hidrogênio-para-etileno de 0,0035. O reator produziu polietileno bimodal tendo uma razão de fluido de fusão (MFR) de cerca de 160, um índice de fluxo médio de 8,3 e uma densidade de 0,948 g/cm3.

[0253] Alguns resultados dos testes descritos no parágrafo anterior são mostrados na Figura 3. A Figura 3 indica que quando a concentração de isopentano no reator (curva "A") aumentou de 5,2% (no momento "T") para 11,6%, a razão da taxa de alimentação de hidrogênio para taxa de alimentação de etileno (a razão de quantidade de hidrogênio para etileno alimentada para o reator, em gráfico como curva "C") diminuiu uniformemente com o tempo. Na Figura 3, a curva "B" é um gráfico da porcentagem em peso de líquido condensado no gás de ciclo na entrada inferior do reator. A Figura 3 indica que a mudança de reação (começando no tempo "T" conforme indicado pela curva "C") está relacionada com uma mudança em concentração de isopentano ao invés de uma mudança na porcentagem em peso de líquido condensado no gás de ciclo.

[0254] A Figura 3 evidencia que durante a operação do modo não condensado do reator, aumento da concentração de

isopentano do reator de 5,2% para 11,6% aumentou a atividade do componente (o componente de catalisador contendo Grupo 15 e metal) da composição de catalisador bimodal que catalisa polimerização da fração de HMW do produto de polímero bimodal com relação àquela do componente de catalisador de metaloceno da composição de catalisador bimodal. O aumento em concentração de isopentano no reator também aumentou a necessidade de apara e reduziu ligeiramente a razão de fluxo de fusão do produto ("MFR" = I_2/I_5, onde I_{21} e I_5 são índices de fluxo convencionalmente definidos): a razão de solução de apara para a quantidade total de catalisador aumentou de a partir de 0,07 a 0,1 (em unidades de quilo de solução de apara por quilo de pasta fluida de catalisador), onde a pasta fluida compreendida 22% em peso de sólido e a solução de apara era uma solução de apara de componente de LMW de 0,6% em peso; e a MFR do produto diminuiu de 33,2 para 29,3.

[0255] Testes adicionais foram realizados durante reações de polimerização de produção de polietileno bimodal em um reator de leito fluidizado (em modos de operação de reator não condensado) usando um sistema de catalisador compreendendo um composto de catalisador contendo Grupo 1 e metal (para polimerização com catálise de uma fração de HMW do produto) e um componente de catalisador de metaloceno (para polimerização com catálise de uma fração de LMW do produto), com uma solução de apara compreendendo o catalisador de metaloceno. Os testes mostraram que aumentando a concentração de isopentano no reator de a partir de cerca de 5% a cerca de 11% sem mudar significantemente outros parâmetros de reação (outro que não a taxa de alimentação da solução de apara) resultou na produção de substancialmente o

mesmo produto de polietileno bimodal. A necessidade da taxa de alimentação de solução de apara aumentou de 0,31 a 0,36 kg (0,7 a 0,8 lb) de solução de apara por kg de pasta fluida de catalisador devido ao aumento da concentração de isopentano. O produto produzido com concentração de isopentano maior (cerca de 11%) tinha MFR ligeiramente mais estreita (36,0 versus 38,4) e índice de fluxo menor "FI" (FI = 5,0 decigramas por minuto versus 5,24 decigramas por minuto) do que com concentração de isopentano menor (cerca de 5%), e a produtividade do catalisador durante polimerização com concentração de isopentano maior foi ligeiramente maior do que com concentração de isopentano menor (3,08 t (6800 lb) de produto por kg (lb) de sistema de catalisador versus 2,85 (6300 lb) de produto por kg (lb) de sistema de catalisador). A necessidade de taxa de alimentação de solução de apara maior, mesmo com um índice de fluxo menor, indica que concentração de isopentano aumentada (11% ao invés de cerca de 5%) resultou em produtividade aumentada (e atividade) do componente de catalisador contendo Grupo 15 e metal do sistema de catalisador bimodal (para polimerização com catálise da fração de HMW do produto) com relação àquela do componente de catalisador de metaloceno do sistema de catalisador bimodal (para polimerização com catálise da fração de LMW do produto).

[0256] Em outro exemplo, em operação de modo seco em temperatura de reação de 105º C, a concentração de isopentano diminui e a partir de cerca de 10,5% a cerca de 5% e então aumentou de volta para cerca de 10,5% e a razão da solução de apara para fluxo de pasta fluida de catalisador foi ajustada em conjunto com a concentração de isopentano a fim de manter

o índice de fluxo objetivo do polietileno bimodal produzido. Os dados correspondendo a estes exemplos são mostrados nas Figuras 4 e 5. Neste exemplo, a produtividade do catalisador foi cerca de 6000 kgPE/kg de catalisador na condição de isopentano de 10,5% inicial e caiu para cerca de 5300 kg/kg a 5% de isopentano, e então aumentou de volta para cerca de 6300 kg/kg quando a concentração de isopentano foi aumentada de volta para cerca de 10,5-11%. A razão de fluxo de solução de apara para pasta fluida de catalisador foi diminuída de a partir de cerca de 0,26 kg/kg a 10,5% de isopentano para 0,16% kg/kg a 5% de isopentano a fim de manter o índice de fluxo de polímero desejado.

[0257] As expressões, a menos que de outro modo especificado, "consiste essencialmente em" e "consistindo essencialmente em" não excluem a presença de outras etapas, elementos ou materiais, sejam ou não, especificamente mencionados no presente relatório, contanto que tais etapas, elementos ou materiais não afetem as características básicas e novas da invenção, ainda, eles não excluem impurezas normalmente associadas com os elementos e materiais usados.

[0258] Para questão de brevidade, apenas certas faixas são explicitamente reveladas aqui. No entanto, faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer limite superior para mencionar uma faixa não explicitamente mencionada, bem como faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior para mencionar uma faixa não explicitamente mencionada, da mesma maneira, faixas de qualquer limite superior podem ser combinadas com qualquer outro limite superior para mencionar uma faixa não explicitamente mencionada. Adicionalmente,

dentro de uma faixa inclui cada ponto ou valor individual entre seus pontos finais mesmo não explicitamente mencionado. Então, cada ponto ou valor individual pode servir como seu próprio limite inferior ou superior combinado com qualquer outro ponto ou valor individual ou qualquer outro limite inferior ou superior, para mencionar uma faixa não explicitamente mencionada.

[0259] Todos os documentos de prioridade são aqui incorporados integralmente a título de referência para todas as jurisdições onde tal incorporação for permitida e até o ponto que tal revelação esteja de acordo com o relatório da presente invenção. Ainda, todos os documentos e referências mencionados aqui, incluindo procedimentos de teste, publicações, patentes, artigos de jornal, etc, são aqui integralmente incorporados a título de referência para todas as jurisdições onde tal incorporação for permitida e até o ponto que tal revelação esteja de acordo com o relatório descritivo da presente invenção.

[0260] Embora a invenção tenha sido descrita com relação a várias modalidades e exemplos, aqueles versados na técnica, tendo o benefício da presente revelação, vão compreender que outras modalidades podem ser desenvolvidas que não se afastem do escopo e espírito da invenção conforme aqui revelado.

REIVINDICAÇÕES

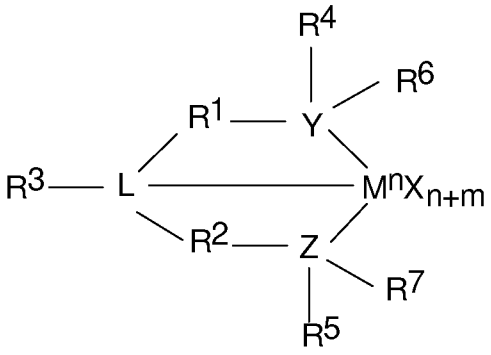
1. Método de polimerização, caracterizado pelo fato de incluir as etapas de:

(a) operar um reator de polimerização de fase de gás para realizar uma reação de polimerização que produz um polímero bimodal, onde a reação é catalisada por uma composição de catalisador de polimerização bimodal; e

(b) variar uma concentração de pelo menos um agente de condensação induzida no reator enquanto realizando a reação, desta maneira implementando uma mudança predeterminada em pelo menos uma de atividade da composição de catalisador e pelo menos uma propriedade do polímero bimodal,onde o pelo menos um agente de condensação induzida compreende hexano, isoexano, pentano, isopentano, butano ou isobutano;

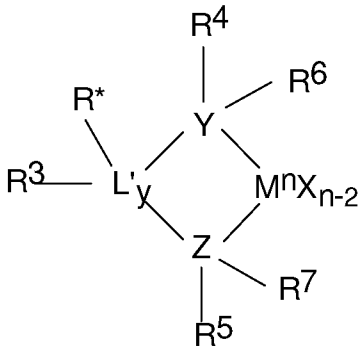
onde o agente de condensação induzida é adicionado separadamente, de forma direta, ao reator de polimerização ou à linha de reciclagem, sendo que o agente de condensação induzida não contata a composição catalítica antes de antes de entrar no reator de polimerização; e

onde a composição de catalisador de polimerização bimodal compreende pelo menos um catalisador de HMW para polimerização com catálise de uma fração de peso molecular alto do polímero e pelo menos um catalisador de LMW para polimerização com catálise de uma fração de peso molecular baixo do polímero, e onde o catalisador de HMW compreende um composto contendo Grupo 15 e metal representado pela fórmula:



(Fórmula I)

ou



(Fórmula II)

onde

M é um metal de transição dos Grupos 3 a 12 ou um metal do grupo principal Grupo 13 ou 14,

cada X é independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbila, um heteroátomo ou um halogênio,

y é 0 ou 1,

n é o estado de oxidação de M, preferivelmente +3, +4 ou +5,

m é a carga formal do ligante YZL ou YZL', preferivelmente 0, -1, -2 ou -3,

L é um elemento do Grupo 15 ou 16,

L' é um elemento do Grupo 15 ou 16 ou grupo contendo Grupo 14,

Y é um elemento do Grupo 15,

Z é um elemento do Grupo 15,

R^1 e R^2 são independentemente um grupo hidrocarbono C_1 a C_{20},

um grupo contendo heteroátomo tendo até vinte átomos de carbono, silício, germânio, estanho, chumbo, halogênio ou fósforo,

R^3 está ausente ou é um grupo hidrocarbono, hidrogênio, um halogênio, um grupo contendo heteroátomo, preferivelmente um grupo alquila linear, cíclico o ramificado tendo 1 a 20 átomos de carbono,

R^4 e R^5 são independentemente um grupo alquila, um grupo arila, um grupo arila substituído, um grupo alquila cíclico, um grupo alquila cíclico substituído, um grupo aralquila cíclico, um grupo aralquila cíclico substituído ou sistema de anel múltiplo,

R^6 e R^7 estão independentemente ausentes ou são um hidrogênio, um grupo alquila, halogênio, heteroátomo ou um grupo hidrocarbila,

R* está ausente ou é hidrogênio, um grupo contendo átomo do Grupo 14, um halogênio ou um grupo contendo heteroátomo.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a concentração do pelo menos um agente de condensação induzida no reator ser variada de modo a trazer o polímero bimodal em conformação com um conjunto de especificação de produto predeterminado.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a concentração do pelo menos um agente de condensação induzida ser variada de modo a controlar a quantidade de uma fração de peso molecular alto do polímero produzido com relação à quantidade de uma fração de peso molecular baixo do polímero produzido.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de pelo menos um agente de

condensação induzida ser isopentano.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o catalisador de LMW ser um composto de catalisador de metaloceno.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de a composição de catalisador de polimerização bimodal incluir uma solução de apara onde pelo menos um pouco do catalisador de LMW é dissolvido.

7. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de a composição de catalisador de polimerização bimodal incluir uma solução de apara onde pelo menos um pouco do catalisador de HMW é dissolvido.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de compreender variação da concentração do pelo menos um agente de condensação induzida para controlar atividade relativa do catalisador de HMW e do catalisador de LMW.

9. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de compreender ainda aumento da concentração do isopentano no reator, desta maneira aumentando a atividade do catalisador de HMW com relação à atividade do catalisador de LMW.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de a composição de catalisador de HMW compreender dibenzila bis(arilamido)Zr, onde "Zr" significa zircônio.

11. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o componente de catalisador de metaloceno ser um de bicloreto de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilcilcopentadienil) Zr, dimetil

(tetrametilciclopentadienil)(n-propilcilcopentadienil) Zr, bicloreto de (pentametilciclopentadienil)(n-propilcilcopentadienil) Zr, dimetil (pentametilciclopentadienil)(n-propilcilcopentadienil) Zr e bicloreto de bis(n-butilciclopentadienil) Zr.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de o polímero bimodal ser uma poliolefina.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a poliolefina ser polietileno.

Fig. 1

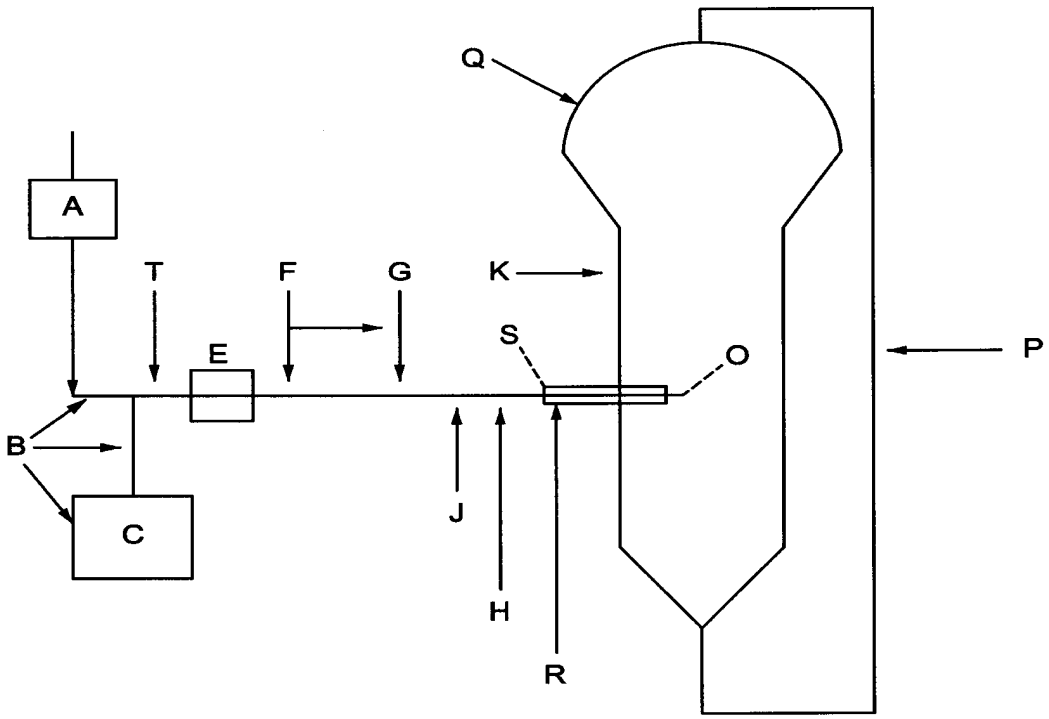
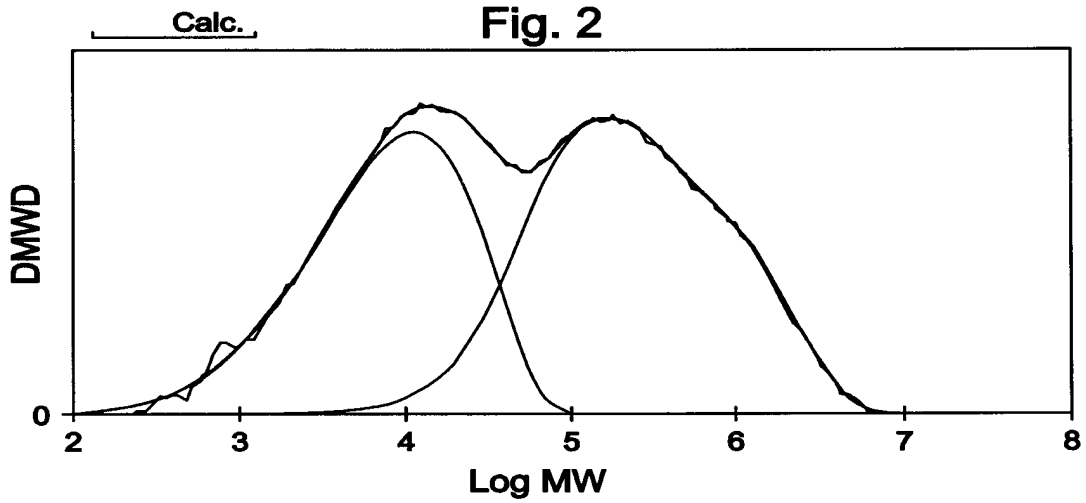


Fig. 2



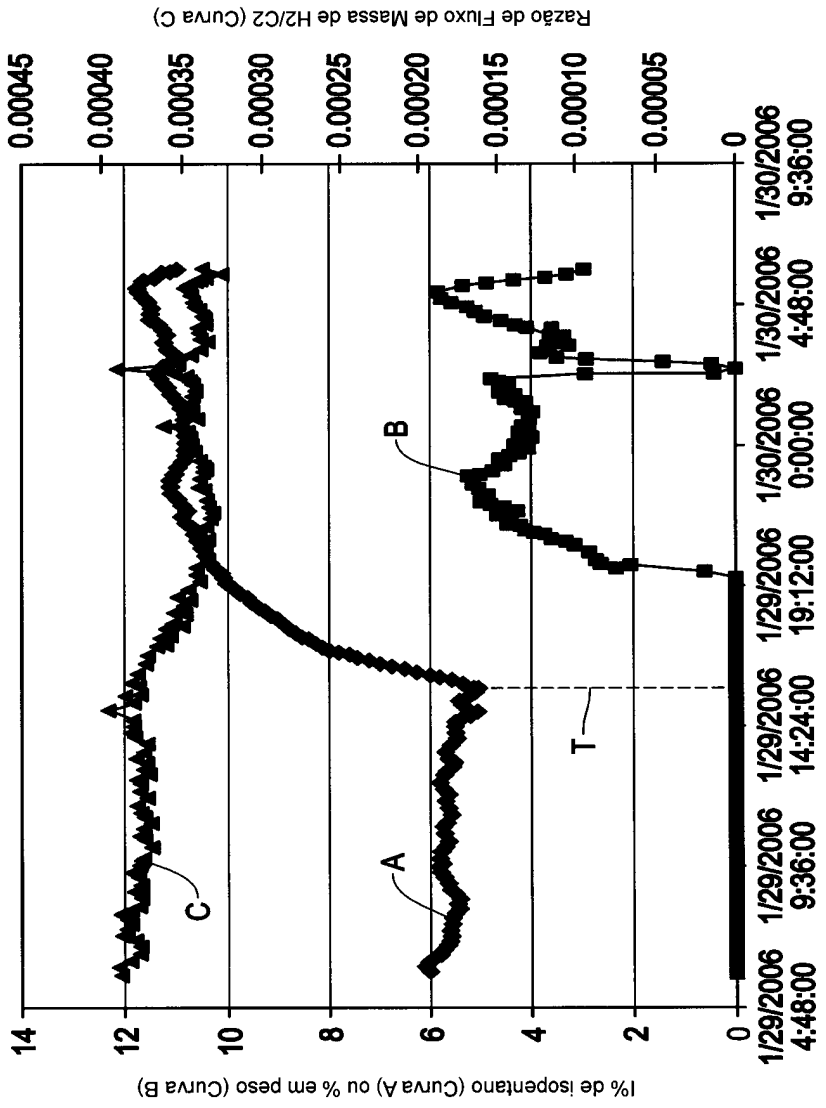

Razão de Fluxo de Massa de H2/C2 (Curva C)
0.00045
0.00040
0.00035
0.00030
0.00025
0.00020
0.00015
0.00010
0.00005
0
1/29/2006 4:48:00
1/29/2006 9:36:00
1/29/2006 14:24:00
1/29/2006 19:12:00
1/30/2006 0:00:00
1/30/2006 4:48:00
1/30/2006 9:36:00
Tempo
T
A
B
C
14
12
10
8
6
4
2
0
% de isopentano (Curva A) ou % em peso (Curva B)

Fig. 3

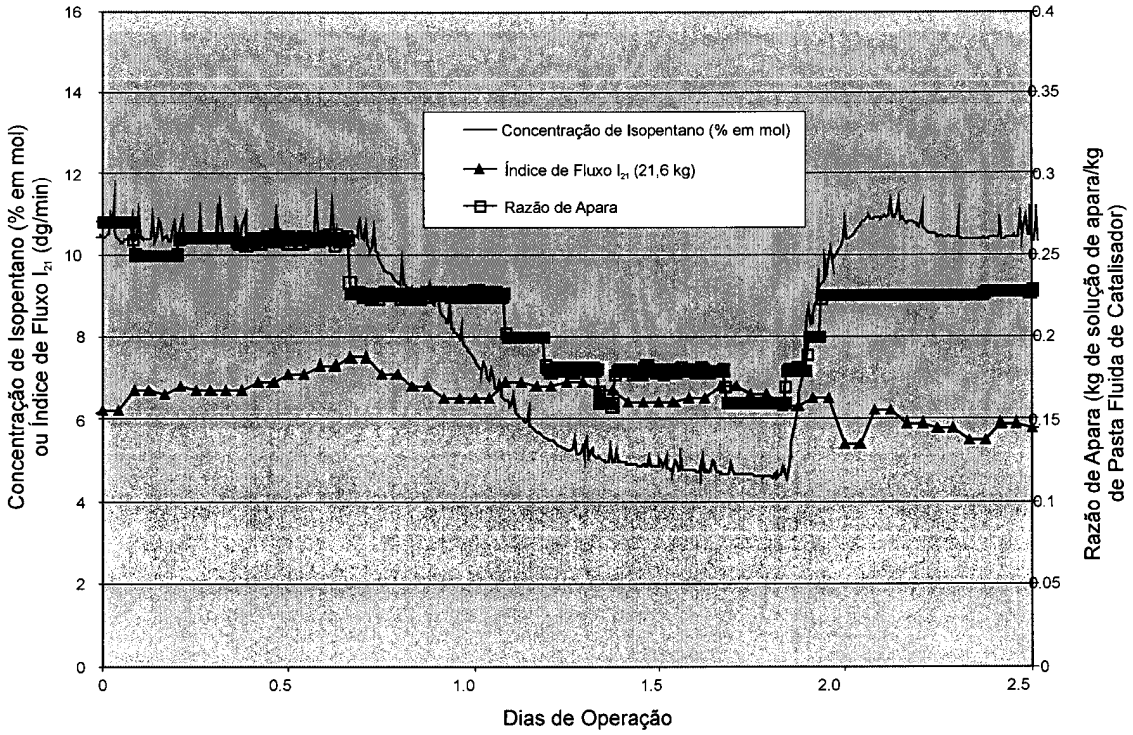

Concentração de Isopentano (% em mol)
Índice de Fluxo I_{21} (21,6 kg)
Razão de Apara
Concentração de Isopentano (% em mol) ou Índice de Fluxo I_{21} (dg/min)
Razão de Apara (kg de solução de apara/kg de Pasta Fluida de Catalisador)
Dias de Operação

Fig.4

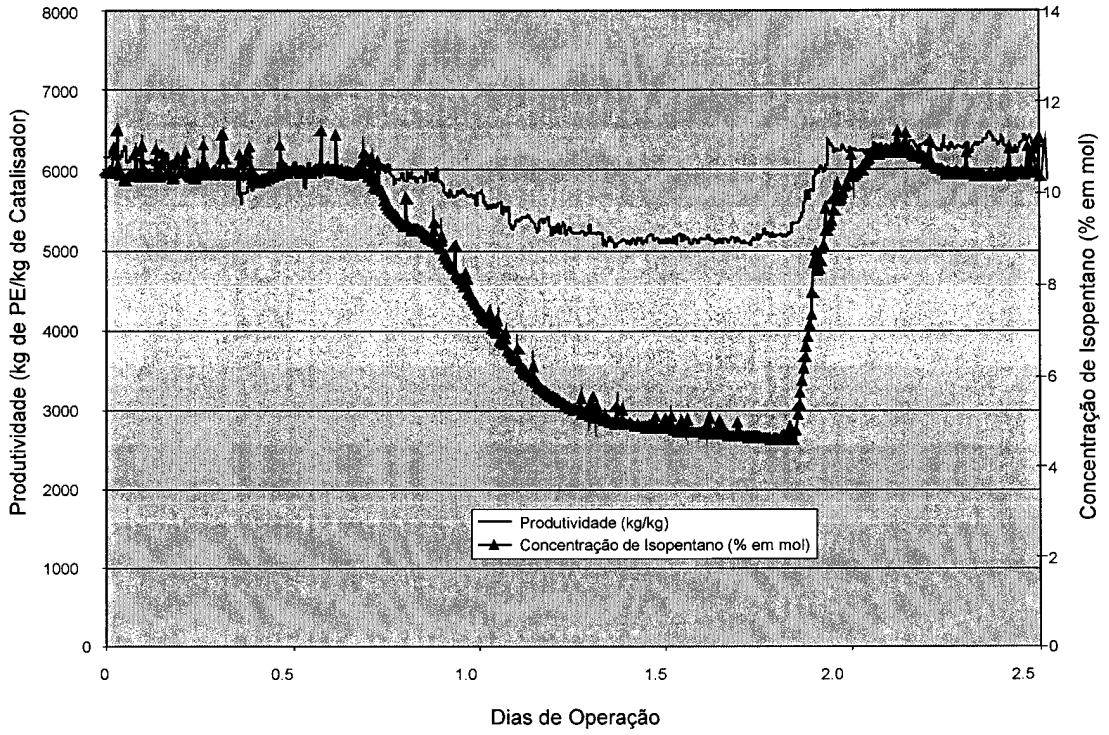

Produtividade (kg/kg)
Concentração de Isopentano (% em mol)
Produtividade (kg de PE/kg de Catalisador)
Concentração de Isopentano (% em mol)
Dias de Operação

Fig.5