

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

(21) **PI0710970-9 A2**



\* B R P I 0 7 1 0 9 7 0 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 27/04/2007  
(43) Data da Publicação: 31/05/2011  
(RPI 2108)

(51) *Int.Cl.:*  
C08F 10/00 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIOLEFINA USANDO CATALISADORES DE METAL DE TRANSIÇÃO FLUORADOS**

(30) Prioridade Unionista: 28/04/2006 US 11/413,791, 21/06/2006 US 11/471,821, 21/06/2006 US 11/471,821, 28/04/2006 US 11/413,791

(73) Titular(es): Fina Technology, Inc

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

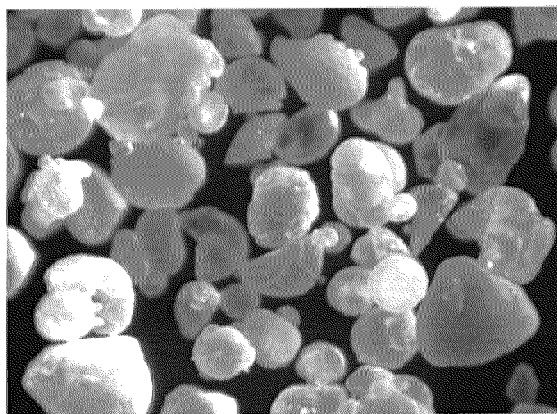
(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007010436 de 27/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/127466 de 08/11/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIOLEFINA USANDO CATALISADORES DE METAL DE TRANSIÇÃO FLUORADOS. A presente invenção refere-se a, sistemas de catalisador suportado e métodos para a formação de poliolefinas. Os métodos de polimerização em geral incluem a introdução de um material de suporte inorgânico em uma zona de reação, em que o material de suporte inorgânico inclui uma sequência de ligação selecionada a partir de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e as combinações das mesmas, introduzindo um composto de metal de transição para a zona de reação e pondo em contato o composto do metal de transição com o material de suporte inorgânico para a ativação/heterogeneização in situ do composto do metal de transição para a formação de um sistema de catalisação. O método ainda inclui a introdução de um monômero de olefina na zona de reação e pondo em contato o sistema de catalisação com o monômero de olefina para a formação de uma poliolefina.

(Suporte do tipo 1 com catalisador do tipo 1)





Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIOLEFINA USANDO CATALISADORES DE METAL DE TRANSIÇÃO FLUORADOS**".

**REFERÊNCIA CRUZADA COM RELAÇÃO A PEDIDOS DE PATENTE RELACIONADOS**

5

Este Pedido de Patente reivindica o benefício do Pedido de Patente U. S. Serial No. 11/471.821, depositado em 21 de junho de 2006, que é uma Continuação em Parte do Pedido de Patente U.S. Serial No. 11/413.791, depositado em 28 de abril de 2006.

10 **CAMPO**

As modalidades da presente invenção referem-se em geral a composições de catalisadores suportados e métodos para a formação das mesmas.

**ANTECEDENTES**

15 Muitos métodos para a formação de polímeros de olefina incluem por em contato os monômeros de olefina com sistemas catalisadores de metal de transição, tais como sistemas de catalisadores de metaloceno para a formação de poliolefinas. Embora seja amplamente reconhecido que os sistemas de catalisadores de metal de transição sejam capazes de produzir  
20 polímeros que tenham propriedades desejáveis, os catalisadores de metal de transição em geral não experimentam atividades comerciais viáveis.

Por essa razão existe a necessidade com relação à produção de sistemas de catalisador de metal de transição que tenha uma atividade aperfeiçoada.

25 **Resumo**

As modalidades da presente invenção incluem métodos para a formação de poliolefinas. O método em geral inclui a introdução de um material de suporte inorgânico em uma zona de reação, em que o material de suporte inorgânico inclui uma seqüência de ligação selecionada a partir de  
30 Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e as combinações das mesmas, introduzindo um composto de metal de transição na zona de reação e pondo em contato o composto do metal de transição com o material de suporte inorgâ-

nico para a ativação/homogeneização *in situ* do composto do metal de transição para a formação de um sistema de catalisação. O método ainda inclui a introdução de um monômero de olefina na zona de reação e pondo em contato o sistema de catalisação com o monômero de olefina para a formação de uma poliolefina.

As modalidades também incluem métodos para a formação de sistemas de catalisador suportado. As modalidades em geral incluem por em contato um material de suporte inorgânico com um composto de metal de transição para a formação de um sistema de catalisador suportado, em que o contato inclui a ativação/homogeneização *in situ* e em que o material de suporte inorgânico inclui uma seqüência de ligação selecionada a partir de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e as combinações das mesmas.

### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS**

A figura 1 ilustra uma mícronscopia ótica de um cotão de polímero produzido a partir das modalidades da invenção.

A figura 2 ilustra uma mícronscopia ótica de um cotão de polímero produzido a partir de sistemas de catalisador com base em MAO.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA**

#### **Introdução e Definições**

A seguir será proporcionada uma descrição detalhada. Cada uma das reivindicações em anexo define uma invenção separada, que para finalidades de transgressão é reconhecida como incluindo equivalentes com relação aos diversos elementos ou limitações especificadas nas reivindicações. Dependendo do contexto, todas as referências abaixo com relação à "invenção" podem em alguns dos casos se referir somente a uma determinada modalidade específica. Em outros casos será reconhecido que referências à "invenção" irão se referir a uma matéria de interesse recitada em uma ou mais, porem não necessariamente em todas as reivindicações. Cada uma das invenções será em seguida descrita abaixo em maior detalhe, incluindo modalidades específicas, versões e exemplos, porém as invenções não estão limitadas a essas modalidades, versões ou exemplos, que são incluídos para permitir uma pessoa versada na técnica fazer e usar as invenções

quando a informação na patente for combinada com a informação e a tecnologia disponíveis.

Vários termos na forma em que são usados aqui, neste pedido de patente, são mostrados abaixo. No grau em que um termo usado em uma reivindicação não seja definido abaixo, deve ser dado ao mesmo a definição mais ampla que os versados na técnica pertinente tenham dado aquele termo como refletida em publicações impressas e patentes concedidas. Além disso, a não ser que especificado de outra forma, todos os compostos descritos aqui, neste pedido de patente, podem ser substituídos ou não-substituídos e a relação dos compostos incluem os derivados dos mesmos.

Na forma usada aqui, neste pedido de patente, a expressão "suporte fluorado" refere-se a um suporte que inclua flúor ou moléculas de fluoreto (como por exemplo, incorporadas no mesmo ou na superfície do suporte).

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

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

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

O termo "taticidade" refere-se à disposição de grupos pendentes em um polímero. Por exemplo, um polímero é "atático" quando os grupos pendentes do mesmo estiverem dispostos de um modo aleatório em ambos os lados da cadeia do polímero. Em contraste, um polímero é "(isotático)" quando todos os grupos pendentes do mesmo estão dispostos no mesmo lado da cadeia, e "(sindiotático)" quando os grupos pendentes do mesmo se alternarem AM lados opostos da cadeia.

A expressão "simetria  $C_1$ " refere-se a um catalisador no qual todo catalisador é simétrico com relação a um plano de espelho de divisão ao meio que passa através de um grupo de ligação e átomos ligados ao grupo

de ligação. A expressão "simetria  $C_2$ " refere-se a um catalisador no qual o ligante tem um eixo de simetria  $C_2$  que passa através do grupo de ligação.

5 A expressão "seqüência de ligação" refere-se a uma seqüência de elementos na qual cada um dos elementos está conectado ao outro através de ligações sigma, ligações dativas, ligações iônicas ou as combinações das mesmas.

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

10 Na forma usada aqui, neste pedido de patente, "temperatura ambiente" significa que a diferença de temperatura de alguns graus não interfere no fenômeno sob investigação, tal como um método de preparação. Em alguns ambientes, a temperatura ambiente pode incluir uma temperatura a partir de cerca de 21°C até cerca de 28°C (68°F até 72°F), por exemplo.  
15 No entanto, as medições da temperatura ambiente em geral não incluem a monitoração precisa da temperatura do processo e por esse motivo uma tal informação não é destinada a ligar as modalidades descritas aqui, neste pedido de patente a qualquer faixa de temperatura predeterminada.

As modalidades da invenção incluem em geral métodos para a  
20 formação de poliolefinas. Os métodos em geral incluem a introdução para uma zona de reação de uma composição do suporte e um composto de metal de transição, descrito em maior detalhe abaixo. Em uma ou mais modalidades, a composição de suporte tem uma seqüência de ligação selecionada a partir de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al ou F-Si-O-Al-F, por exemplo.

## 25 **Sistemas de Catalisadores**

A composição de suporte, na forma usada aqui, neste pedido de patente é um material de suporte que contém alumínio. Por exemplo, o material de suporte pode incluir uma composição de suporte inorgânica. Por exemplo, o material de suporte pode incluir talco, óxidos inorgânicos, argilas  
30 e minerais de argila, compostos em camadas com íons trocados, compostos de terra diatomácea, zeólitas ou um material de suporte resinoso, tal como uma poliolefina, por exemplo. Os óxidos inorgânicos específicos incluem, por

exemplo, sílica, alumina, magnésia, titânia e zircônia.

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

5 O material de suporte de sílica que contém alumínio pode ter um tamanho de partícula/poro médio de a partir de cerca de 5 microns até 100 microns, ou a partir de cerca de 15 microns até cerca de 30 microns, ou a partir de cerca de 10 microns até 100 microns ou a partir de cerca de 10 microns até cerca de 30 microns, uma área de superfície de a partir de 50 m<sup>2</sup>/g até 1.000 m<sup>2</sup>/g, ou a partir de cerca de 80 m<sup>2</sup>/g até cerca de 800 m<sup>2</sup>/g, ou a partir de 100 m<sup>2</sup>/g até 400 m<sup>2</sup>/g, ou a partir de cerca de 200 m<sup>2</sup>/g até cerca de 300 m<sup>2</sup>/g ou a partir de cerca de 150 m<sup>2</sup>/g até cerca de 300 m<sup>2</sup>/g e um volume de poros a partir de cerca de 0,1 cc/g até cerca de 5 cc/g, ou a partir de cerca de 0,5 cc/g até cerca de 3,5 cc/g, ou a partir de cerca de 0,5 cc/g até cerca de 2,0 cc/g ou a partir de cerca de 1,0 cc/g até cerca de 1,5 cc/g, por exemplo.

Os materiais de suporte de sílica que contém alumínio podem também ter um número efetivo de grupos reativos de hidroxila, como por exemplo, um número que seja suficiente para ligar o agente de fluoração ao material de suporte. Por exemplo, o número de grupos reativos de hidroxila pode ser em excesso do número necessário para a ligação do agente de fluoração ao material de suporte. Por exemplo, o material de suporte pode incluir a partir de cerca de 0,1 mmol de OH<sup>-</sup>/g Si até cerca de 5,0 mmol de OH<sup>-</sup>/g Si ou a partir de cerca de 0,5 mmol de OH<sup>-</sup>/g Si até cerca de 4,0 mmol de OH<sup>-</sup>/g Si.

Os materiais de suporte de sílica que contém alumínio são em geral materiais comercialmente disponíveis tais como a sílica alumina P10 que está comercialmente disponível, por exemplo, da Fuji Syllisia Chemical LTD, (como por exemplo, sílica alumina que tenha uma área de superfície de 281 m<sup>2</sup>/g e um volume de poros de 1,4 ml/g).

Os materiais de suporte de sílica que contém alumínio podem ainda ter um conteúdo de alumínio a partir de cerca de 0,5% em peso até cerca

de 95% em peso, a partir de cerca de 0,1% em peso até cerca de 20% em peso, ou a partir de cerca de 0,1% em peso até cerca de 50% em peso, ou a partir de cerca de 1% em peso até cerca de 25% em peso ou a partir de cerca de 2% em peso até cerca de 8% em peso, por exemplo. Os materiais de  
5 suporte de sílica que contém alumínio podem ainda ter uma proporção molar de sílica para alumínio a partir de cerca de 0,01:1 até cerca de 1000:1, ou a partir de cerca de 10:1 até cerca de 100:1, por exemplo.

Alternativamente, os materiais de suporte de sílica que contém alumínio podem ser formados através do contato de um material de suporte  
10 de sílica com um primeiro composto que contenha alumínio. Esse contato pode ocorrer em uma temperatura de reação a partir de cerca da temperatura ambiente até cerca de 150°C, por exemplo. A formação pode ainda incluir a calcinação, por exemplo, em uma temperatura de calcinação a partir de  
15 cerca de 150°C até cerca de 600°C, ou a partir de cerca de 200°C até cerca de 600°C ou a partir de 35°C até cerca de 500°C. Em uma modalidade, por exemplo, a calcinação ocorre na presença de um composto que contenha oxigênio.

Em uma ou mais modalidades a composição de suporte é preparada através de um método "cogel" (como por exemplo, um gel incluindo  
20 ambos sílica e alumínio). Na forma usada aqui, neste pedido de patente, "método cogel" refere-se a um processo de preparação que inclui a misturação de uma solução incluindo o primeiro composto que contém o alumínio dentro de um gel de sílica (como por exemplo,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ )

25 [0029] O primeiro composto que contém o alumínio pode incluir um composto orgânico que contenha o alumínio. O composto contendo o alumínio orgânico pode ser representado através da fórmula  $\text{AlR}_3$ , na qual R é selecionado independentemente a partir de alquilas, arilas e as combinações das mesmas. O composto orgânico de alumínio pode incluir alumoxano de  
30 metil (MAO) ou alumoxano de metil modificado (MMAO), por exemplo, ou em uma modalidade específica, trietil alumínio (TEAl) ou triisobutil alumínio (TI-BAl), por exemplo.

A composição de suporte é fluorada através de métodos conhecidos de uma pessoa versada na técnica. Por exemplo, a composição de suporte pode ser contratada com um agente de fluoração a partir da formação do suporte fluorado. O processo de fluoração pode incluir pôr a composição de suporte em contato com o composto que contém flúor em uma primeira temperatura a partir de cerca de 100°C até cerca de 200°C, ou a partir de cerca de 125°C até cerca de 175°C durante um primeiro tempo de a partir de cerca de 1 hora até cerca de 10 horas, ou a partir de cerca de 1 hora até cerca de 5 horas, por exemplo, e em seguida elevando a temperatura até uma segunda temperatura de a partir de cerca de 250°C até cerca de 550°C ou a partir de cerca de 400°C até cerca de 500°C durante um segundo período de tempo de cerca de 1 hora até cerca de 10 horas ou a partir de cerca de 1 hora até cerca de 5 horas, por exemplo.

Como descrito aqui, neste pedido de patente, a "composição de suporte" pode ser impregnada com alumínio antes do contato com o agente de fluoração, depois do contato com o agente de fluoração ou de forma simultânea quando contatada com o agente de fluoração. Em uma modalidade, a composição de suporte fluorada é formada através da formação simultânea de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e em seguida contatando o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o agente de fluoração. Em outra modalidade, a composição de suporte fluorada é formada através do contato de um material de suporte de sílica contendo alumínio com o agente de fluoração. Em ainda outra modalidade, a composição de suporte fluorada é formada através do contato de um material de suporte de sílica com o agente de fluoração e em seguida pondo em contato o suporte de fluoreto com o primeiro composto que contém alumínio.

O agente de fluoração em geral inclui qualquer agente de fluoração que possa formar suportes fluorados. Os agentes de fluoração adequados incluem, porém não estão limitados a, ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), bifluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), fluorborato de amônio ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ), silicofluoreto de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ), flúor fosfatos de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{NbF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SmF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)\text{ZrF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NHF}_2$ ,

e as combinações dos mesmos. Em uma ou mais modalidades, o agente de fluoração é um fluoreto de amônio que inclui um metalóide ou não-metal (como por exemplo,  $(\text{NH}_4)_2\text{PF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ).

5 Em uma ou mais modalidades, a proporção molar de flúor com relação ao primeiro composto que contém alumínio (F:Al<sup>1</sup>) é em geral a partir de cerca de 0,5:1 até 6:1, ou a partir de cerca de 0,5:1 até cerca de 4:1 ou a partir de 2,5:1 até cerca de 3,5:1, por exemplo.

10 As modalidades desta invenção incluem em geral pôr em contato o suporte fluorado com um composto de metal de transição para a formação de uma composição de catalisador suportado. O contato inclui a ativação/homogeneização *in situ* do composto de metal de transição. A expressão "ativação/homogeneização *in situ*" se refere a ativação/formação do catalisador no ponto de contato entre o material de suporte e o composto do metal de transição. Esse contato pode ocorrer em uma zona de reação, tanto antes de, ao mesmo tempo com ou depois da introdução de um ou mais monômeros de olefina ao mesmo.

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

Além disso, e dependendo do grau de substituição desejado, a proporção em peso de flúor para o metal de transição (F:M) é a partir de cerca de 1 equivalente até cerca de 20 equivalentes ou a partir de cerca de 1 equivalente até cerca de 5 equivalentes, por exemplo. Em uma modalidade,  
30 a composição de catalisador suportado inclui a partir de cerca de 0,1% em peso até cerca de 5% em peso ou a partir de cerca de 0,5% em peso até cerca de 2,5% em peso do composto do metal de transição.

Em uma ou mais modalidades, o composto do metal de transição inclui um catalisador de metalloceno, um catalisador de metal de transição atrasado, um catalisador pós metalloceno ou uma combinação dos mesmos. Os catalisadores de metal de transição atrasado, podem ser caracterizados em geral como catalisadores de metal de transição que incluem metais de transição atrasados, tais como o níquel, ferro ou paládio, por exemplo. Os catalisadores pós metalloceno podem ser caracterizados em geral como catalisadores de metal de transição que incluem metais dos Grupos IV, V ou VI, por exemplo.

Os catalisadores de metalloceno podem ser caracterizados em geral como compostos de coordenação que incluem um ou mais grupos de ciclopentadienil (Cp) (que podem ser substituídos ou não-substituídos, cada substituição sendo a mesma ou diferente) coordenados com um metal de transição através de uma ligação  $\pi$ .

Os grupos substituintes nos Cp podem ser, por exemplo, radicais hidrocarbila lineares, ramificados ou cíclicos. Os radicais hidrocarbila cíclicos podem ainda formar outras estruturas de anel contíguas, incluindo grupos indenila, azulenila e fluorenila, por exemplo. Essas estruturas de anel contíguas também podem ser substituídas ou não-substituídas por radicais hidrocarbila, tais como radicais hidrocarbila de C<sub>1</sub> até C<sub>20</sub>, por exemplo.

Um exemplo específico não-limitativo de um catalisador metalloceno é um composto de ligante de volume de metalloceno, representado em geral pela fórmula



na qual L é um ligante de volume, A é um grupo de substituição, M é um metal de transição e m e n são tais que a valência total do ligante corresponda à valência do metal de transição. Por exemplo, m pode ser a partir de 1 até 4 e n pode ser a partir de 1 até 3.

O átomo de metal "M" do composto de catalisador metalloceno na forma descrita através de toda a especificação e das reivindicações, pode ser selecionado a partir de átomos dos grupos de 3 até 10, ou a partir de Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir e Ni. O estado de oxida-

ção do átomo de metal "M" pode variar a partir de 0 até +7, ou é +1, +2, +3, +4 ou +5, por exemplo.

O ligante de volume inclui em geral um grupo de ciclopentadieno (Cp) ou um derivado do mesmo. O(s) ligante(s) Cp forma(m) pelo menos  
5 uma ligação química com o átomo de metal M para a formação do "catalisador de metaloceno". Os ligantes Cp são separados dos grupos de substituição ligados ao composto de catalisador em que eles não são altamente suscetíveis às reações de substituição/ abstração.

Os ligantes Cp podem incluir anel ou anéis ou sistemas de anel  
10 ou de anéis selecionados a partir do grupo de 13 até 16 átomos, tais como carbono, nitrogênio, oxigênio, sílica, enxofre, fósforo, germânio, boro, alumínio e as combinações dos mesmos, em que o carbono proporciona pelo menos 50% dos membros do anel. Os exemplos não-limitativos do anel ou dos sistemas de anel incluem ciclopentadienila, ciclopentafenantrenoila, indenila,  
15 benzindenila, fluorenila, tetraídroidenila, octaídroufluorenila, ciclooctatetraenila, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenila, 3,4-benzofluorenila, 9-fenilfluorenila, 8-H-ciclopent[a]acenaftenila, 7-H-dibenzofluorenila, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenila, tiofenofluorenila, versões hidrogenadas dos mesmos (como por exemplo, 4,5,6,7-tetraídroidenil ou "H<sub>4</sub>Ind"), versões  
20 substituídas dos mesmos e versões heterocíclicas dos mesmos, por exemplo.

Os grupos Cp substituintes podem incluir radicais de hidrogênio, alquilas (como por exemplo, metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, luorometila, fluoroetila, difluoroetila, iodopropila, bromohexila, benzila, fenila, metil-  
25 fenila, terc-butilfenila, clorobenzila, dimetilfosfina e metilfenilfosfina), alquênilas (como por exemplo, 3-butenila, 2-propenila e 5-hexenil), alquinilas, cicloalquilas (como por exemplo, ciclopentila e ciclohexila), arilas (como por exemplo, trimetilsilila, trimetilgermila, metildietilsilila, acilas, aroílas, tris(trifluórmetil)silila, metilbis(difluorometil)silila e bromometildimetilgermil),  
30 alcóxis (como por exemplo, metóxi, etóxi, propóxi e fenóxi), arilóxis, alquiltióis, dialquilaminas (como por exemplo, dimetilamina e difenilamina), alquilamidas, alcóxicarbonilas, arilóxicarbonilas, carbamoílas, alquil- e dialquil-

carbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroílamínos, radicais organometalóides (como por exemplo, dimetilboro), radicais do Grupo 15 e do Grupo 16 (como por exemplo, metilsulfeto e etilsulfeto) e as combinações dos mesmos, por exemplo. Em uma modalidade, pelo menos dois grupos substituintes, dois grupos substituintes adjacentes em uma modalidade são juntados para a formação de uma estrutura de anel.

Cada grupo de substituição "A" é selecionado de forma independente e pode incluir qualquer grupo de substituição iônico, tais como os halogênios (como por exemplo, cloreto e fluoreto), hidretos, C<sub>1</sub> até C<sub>12</sub> alquilas (como por exemplo, metil, etil, propil, fenil, ciclobutil, ciclohexil, heptil, toлил, trifluorometil, metilfenil, dimetilfenil e trimetilfenil), C<sub>2</sub> até C<sub>12</sub> alquenilas (como por exemplo, C<sub>2</sub> até C<sub>6</sub> fluoroalquenilas), C<sub>6</sub> até C<sub>12</sub> arilas (como por exemplo, C<sub>7</sub> até C<sub>20</sub> alquilarilas), C<sub>1</sub> até C<sub>12</sub> alcóxis (como por exemplo, fenóxi, metióxi, etióxi, propóxi e benzóxi), C<sub>6</sub> até C<sub>16</sub> arilóxis, C<sub>7</sub> até C<sub>18</sub> alquilarilóxis e C<sub>1</sub> até C<sub>12</sub> hidrocarbonetos que contenham heteroátomos e derivados substituídos dos mesmos, por exemplo.

Outros exemplos não-limitativos de grupos de substituição incluem aminas, fosfinas, éteres, carboxilatos (como por exemplo, C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> alquilcarboxilatos, C<sub>6</sub> até C<sub>12</sub> arilcarboxilatos e C<sub>7</sub> até C<sub>18</sub> alquilarilcarboxilatos), dienos, alquenos (como por exemplo, tetrametileno, pentametileno, metilideno), radicais hidrocarboneto que tenham a partir de 1 até 20 átomos de carbono (como por exemplo, pentafluorofenil) e as combinações dos mesmos, por exemplo. Em uma modalidade, dois ou mais grupos de substituição formam uma parte de um anel fundido ou de um sistema de anéis.

Em uma modalidade específica, L e A podem estar ligados um com o outro para a formação de um catalisador metalloceno ligado. Um catalisador metalloceno ligado, por exemplo, pode ser descrito através da fórmula geral:



na qual X é uma ligação estrutural, Cp<sup>A</sup> e Cp<sup>B</sup> cada um representa um grupo ciclopentadienil, cada um sendo o mesmo ou diferente e que podem tanto ser substituídos como não-substituídos, M é um metal de transição e A é um

grupo alquila, hidrocarbila ou halogênio e n é um número inteiro entre 0 e 4, e tanto 1 como 2 em uma modalidade específica.

Os exemplos não-limitativos dos grupos de ligação "X" incluem grupos de hidrocarboneto derivados que contenham, pelo menos um átomo dos Grupos 13 até 16, tais como, porém não-limitados a, pelo menos um de carbono, oxigênio, nitrogênio, sílica, alumínio, boro, germânio, estanho e as combinações dos mesmos; nos quais o heteroátomo pode também ser um grupo de C<sub>1</sub> até C<sub>12</sub> alquila ou arila substituído para satisfazer uma valência neutra. O grupo de ligação também pode conter grupos substituintes como definidos acima incluindo radicais de halogênio e ferro. Os exemplos mais específicos não-limitativos de grupos de ligação são representados por C<sub>1</sub> até C<sub>6</sub> alquilenos, C<sub>1</sub> até C<sub>6</sub> alquilenos substituídos, oxigênio, enxofre, R<sub>2</sub>C=, R<sub>2</sub>Si=, --Si(R)<sub>2</sub>Si(R)<sub>2</sub>--, R<sub>2</sub>Ge= ou RP= (nos quais "=" representa duas ligações químicas), nas quais R é independentemente selecionado a partir de hidretos, hidrocarbilas, halocarbilas, metalóides orgânicos substituídos com hidrocarbila, metalóides orgânicos substituídos com halocarbila, átomos de boro disubstituídos, átomos do Grupo 15 disubstituídos, Grupo 16 átomos substituídos e radicais de halogênio, por exemplo. Em uma modalidade, o componente de catalisador de metaloceno ligado tem dois ou mais Grupos de ligação.

Outros exemplos não-limitativos de Grupos de ligação incluem metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsilil, dietilsilil, metil-etilsilil, trifluorometilbutilsilil, bis(trifluorometil)silil, di(n-butil)silil, di(n-propil)silil, di(i-propil)silil, di(n-hexil)silil, dicitclohexilsilil, difenilsilil, ciclohexilfenilsilil, t-butilciclohexilsilil, di(t-butilfenil)silil, di(p-tolil)silil e as partes correspondentes nas quais o átomo de Si é substituído por um átomo de Ge ou um átomo de C; dimetilsilil, dietilsilil, dimetilgermil e/ou dietilgermil.

Em outra modalidade, o grupo de ligação pode ser cíclico e incluir de 4 a 10 elementos no anel ou de 5 a 7 elementos no anel, por exemplo. Os elementos do anel podem ser selecionados a partir dos elementos mencionados acima e/ou a partir, por exemplo, de um ou mais de boro, car-

bono, sílica, germânio, nitrogênio e oxigênio. Os exemplos não-limitativos de estruturas de anel que podem estar presentes como tal ou como uma parte da ligação são, por exemplo, ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, ciclobutilideno, ciclooctilideno. Os grupos de ligação cíclicos podem ser saturados ou não-saturados e/ou conter um ou mais substituintes e/ou estarem fundidos a uma ou mais outras estruturas de anel. O um ou mais grupos Cp aos quais as partes de ligação cíclica acima podem opcionalmente estar fundidas podem ser saturadas ou não-saturadas. Além disso, essas estruturas de anel podem elas próprias estar fundidas, tal como, por exemplo, no caso do grupo naftil.

Em uma modalidade o catalisador de metalloceno inclui catalisadores do tipo de CpFlu (como por exemplo, catalisadores de metalloceno nos quais o ligante inclui uma estrutura de ligante Cp fluorenila) representada pela fórmula que se segue:



na qual Cp é um grupo ciclopentadienil, Fl é um grupo fluorenil, X é uma ligação estrutural entre Cp e Fl, R<sup>1</sup> é um substituinte no Cp, n é 1 ou 2, R<sup>2</sup> é um substituinte no Cp na posição que seja orto para a ligação, m é 1 ou 2, cada um de R<sup>3</sup> é o mesmo ou diferente e é um grupo hidrocarbila que tenha a partir de 1 até 20 átomos de carbono, com pelo menos um de R<sup>3</sup> estando substituído na posição para no grupo fluorenil e pelo menos um outro de R<sup>3</sup> estando substituído em uma posição oposta a do grupo fluorenil e p é 2 ou 4.

Em ainda um outro aspecto, o catalisador de metalloceno inclui compostos ligados de metalloceno de mono-ligação ligados (como por exemplo, os componentes do catalisador de ciclopentadienil). Nessa modalidade, o catalisador de metalloceno é um catalisador de metalloceno "meio-ensanduichado". Em ainda um outro aspecto da invenção o último componente do catalisador de metalloceno é um metalloceno não ligado "meio-ensanduichado" (Ver, a Pat. U.S. No. 6.069.213, Pat. U.S. No. 5.026.798, Pat. U.S. No. 5.703.187, Pat. U.S. No. 5.747.406, Pat. U.S. No. 5,026,798 e a Pat. U.S. No. 6,069,213, que são incorporadas aqui, neste pedido de patente por referência.)

Os exemplos não-limitativos de componentes de catalisadores de metalloceno consistentes com a descrição daqui, deste pedido de patente, incluem, por exemplo, ciclopentadienilzircônio $A_n$ ; indenilzircônio $A_n$ ; (1-metilindenil)zircônio $A_n$ ; (2-metilindenil)zircônio $A_n$ , (1-propilindenil)zircônio $A_n$ ;  
5 (2-propilindenil)zircônio $A_n$ ; (1-butilindenil)zircônio $A_n$ ; (2-butilindenil) zircônio $A_n$ ; metilciclopentadienilzircônio $A_n$ ; tetraídroindenilzircônio $A_n$ ; pentametilciclopentadienilzircônio $A_n$ ; ciclopentadienilzircônio $A_n$ ; pentametilciclopentadieniltitânio $A_n$ ; tetrametilciclopentiltitânio $A_n$ ; (1,2,4-trimetilciclopentadienil) zircônio $A_n$ ; dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil) zircônio $A_n$ ;  
10 dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2,3-trimetilciclopentadienil) zircônio $A_n$ ; dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2-dimetilciclopentadienil)zircônio $A_n$ ; dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(2-metilciclopentadienil)zircônio $A_n$ ; dimetilsililciclopentadienilindenilzircônio $A_n$ ; dimetilsilil(2-metilindenil)(fluorenil)zircônio $A_n$ ; difenilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-propilciclopentadienil)zircônio $A_n$ ; dimetilsilil (1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil) (3-t-butilciclopentadienil)zircônio $A_n$ ; dimetilgermil(1,2-dimetilciclopentadienil)(3-isopropilciclopentadienil)zircônio $A_n$ ; dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil)zircônio $A_n$ ; difenilmetilideno (ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio $A_n$ ;  
15 difenilmetilidenociclopentadienilindenilzircônio $A_n$ ; isopropilidenobisciclopentadienilzircônio $A_n$ ; isopropilideno(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio $A_n$ ; isopropilideno(3-metilciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio $A_n$ ; etilenobis(9-fluorenil) zircônio $A_n$ ; etilenobis(1-indenil)zircônio $A_n$ ; etilenobis(1-indenil)zircônio $A_n$ ; etilenobis(2-metil-1-indenil)zircônio $A_n$ ; etilenobis(2-metil-4,5,6,7-tetraídro-1-indenil)zircônio $A_n$ ;  
20 etilenobis(2-propil-4,5,6,7-tetraídro-1-indenil)zircônio $A_n$ ; etilenobis (2-isopropil-4,5,6,7-tetraídro-1-indenil)zircônio $A_n$ ; etilenobis(2-butil-4,5,6,7-tetraídro-1-indenil)zircônio $A_n$ ; etilenobis(2-isobutil-4,5,6,7-tetraídro-1-indenil)zircônio $A_n$ ; dimetilsilil(4,5,6,7-tetraídro-1-indenil)zircônio $A_n$ ; difenil(4,5,6,7-tetraídro-1-indenil)zircônio $A_n$ ; etilenobis(4,5,6,7-tetraídro-1-indenil) zircônio $A_n$ ;  
25 dimetilsililbis(ciclopentadienil)zircônio $A_n$ ; dimetilsililbis(9-fluorenil) zircônio $A_n$ ; dimetilsililbis(1-indenil)zircônio $A_n$ ; dimetilsililbis(2-metilindenil) zircônio $A_n$ ; dimetilsililbis(2-propilindenil)zircônio $A_n$ ; dimetilsililbis(2-

butilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; difenilsililbis(2-metilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; difenilsililbis(2-propilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; difenilsililbis(2-butilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilgermilbis(2-metilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbistetraídroidenilzircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbistetrametilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; dimetilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil) zircônioA<sub>n</sub>; difenilsilil(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>; difenilsililbisindenilzircônioA<sub>n</sub>; ciclotrimetilenosililtetrametilciclopentadienilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; ciclotetrametilenosililtetrametilciclopentadienilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; ciclotrimetilenosilil(tetrametilciclopentadienil)(2-metilindenil) zircônioA<sub>n</sub>; ciclotrimetilenosilil(tetrametilciclopentadienil)(3-metilciclopentadienil) zircônioA<sub>n</sub>; ciclotrimetilenosililbis(2-metilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; ciclotrimetilenosilil (tetrametil-ciclopentadienil)(2,3,5-trimetilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; ciclotrimetilenosililbis (tetrametilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil) (N-tertbutilamido)titânioA<sub>n</sub>; bisciclopentadienilchromiumA<sub>n</sub>; bisciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bis(n-butilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bis(n-dodeciciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bisetilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bisisobutilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bisisopropilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bismetilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bisnoxtilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bis(n-pentilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bis(n-propilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bis-trimetilsililciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bis(1,3-bis(trimetilsilil)ciclopentadienil) zircônioA<sub>n</sub>; bis(1-etil-2-metilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bis(1-etil-3-metilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bispentametilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bispentametilciclopentadienilzircônioA<sub>n</sub>; bis(1-propil-3-metilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bis(1-n-butil-3-metilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bis(1-isobutil-3-metilciclopentadienil) zircônioA<sub>n</sub>; bis(1-propil-3-butilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bis(1,3-n-butilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; bis(4,7-dimetilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; bisindenilzircônioA<sub>n</sub>; bis(2-metilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; ciclopentadienilindenilzircônioA<sub>n</sub>; bis(n-propilciclopentadienil)háfnioA<sub>n</sub>; bis(n-butilciclopentadienil)háfnioA<sub>n</sub>; bis(n-pentilciclopentadienil)háfnioA<sub>n</sub>; (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil) háfnioA<sub>n</sub>; bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]háfnioA<sub>n</sub>; bis(trimetilsililciclopentadienil)háfnioA<sub>n</sub>; bis(2-n-propilindenil)háfnioA<sub>n</sub>; bis(2-n-butilindenil) háfnioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)háfnioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)háfnioA<sub>n</sub>; bis(9-n-propilfluorenil)háfnioA<sub>n</sub>; bis(9-n-

- butilfluorenil)háfnióA<sub>n</sub>; (9-n-propilfluorenil)(2-n-propilindenil)háfnióA<sub>n</sub>; bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)háfnióA<sub>n</sub>; (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)háfnióA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- 5 dimetilsililtetrametileiclopentadienilciclobutilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametileiclopentadienilciclopentilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- 10 dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametilciclopentadienilcicloundecilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililtetrametilciclopentadienil(sec-butilamido)titânioA<sub>n</sub>;
- 15 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titânioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililbis(ciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- 20 dimetilsililbis(metilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililbis(dimetilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsilil(2,4-dimetilciclopentadienil) (3',5'-dimetilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsilil(2,3,5-trimetilciclopentadienil)(2',4',5'-dimetilciclopentadienil) zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(trimetilsililciclopentadienil) zircônioA<sub>n</sub>;
- 25 dimetilsililbis(2-trimetilsilil-4-t-butilciclopentadienil) zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(4,5,6,7-tetraídrido-indenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(indenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(2-metilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(2,4-dimetilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(2,4,7-trimetilindenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(2-etil-4-fenilindenil) zircônioA<sub>n</sub>;
- 30 dimetilsililbis(benz[e]indenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(2-metilbenz[e]indenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(benz[f]indenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(2-metilbenz[f]indenil)zircônioA<sub>n</sub>; dimetilsililbis(3-metilbenz [f] indenil)

- zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililbis(ciclopenta[cd]indenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililbis(ciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- 5 dimetilsililbis(metilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- dimetilsililbis(dimetilciclopentadienil)zircônioA<sub>n</sub>;
- isopropilideno(ciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- isopropilideno(ciclopentadienil-indenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- isopropilideno(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- 10 isopropilideno(ciclopentadienil-3-metilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- isopropilideno(ciclopentadienil-4-metilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- isopropilideno(ciclopentadienil-octahidrofluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- isopropilideno(metilciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- isopropilideno(dimetilciclopentadienilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- 15 isopropilideno(tetrametilciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- difenilmetileno(ciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- difenilmetileno(ciclopentadienil-indenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- difenilmetileno(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- difenilmetileno(ciclopentadienil-3-metilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- 20 difenilmetileno(ciclopentadienil-4-metilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- difenilmetileno(ciclopentadienil-octahidrofluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- difenilmetileno(metilciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- difenilmetileno(dimetilciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- difenilmetileno(tetrametilciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- 25 ciclohexilideno(ciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- ciclohexilideno(ciclopentadienilindenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- ciclohexilideno(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- ciclohexilideno(ciclopentadienil-3-metilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- ciclohexilideno(ciclopentadienil-4-metilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- 30 ciclohexilideno(ciclopentadienil-octahidrofluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- ciclohexilideno(metilciclopentadienilfluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;
- ciclohexilideno(dimetilciclopentadienil-fluorenil)zircônioA<sub>n</sub>;

- ciclohexilideno(tetrametilciclopentadienilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 dimetilsilil(ciclopentadienil-fluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 dimetilsilil(ciclopentadienil-indenil)zircônio $A_n$ ;  
 dimetilsilil(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 5 dimetilsilil(ciclopentadienil-3-metilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 dimetilsilil(ciclopentadienil-4-metilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 dimetilsilil(ciclopentadienil-octahidrofluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 dimetilsilil(metilciclopentanodienil-fluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 dimetilsilil(dimetilciclopentadienilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 10 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 isopropilideno(ciclopentadienil-fluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 isopropilideno(ciclopentadienil-indenil)zircônio $A_n$ ;  
 isopropilideno(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 ciclohexilideno(ciclopentadienilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 15 ciclohexilideno(ciclopentadienil-2,7-di-t-butilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 dimetilsilil(ciclopentadienilfluorenil)zircônio $A_n$ ;  
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitânio $A_n$ ;  
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitânio $A_n$ ;  
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitânio $A_n$ ;  
 20 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitânio $A_n$ ;  
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitânio $A_n$ ;  
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitânio $A_n$ ;  
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitânio $A_n$ ;  
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitânio $A_n$ ;  
 25 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilcicloundecilamidotitânio $A_n$ ;  
 metilfenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitânio $A_n$ ;  
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titânio $A_n$ ;  
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titânio $A_n$ ;  
 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titânio $A_n$ ;  
 30 metilfenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titânio $A_n$ ;  
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclopropilamidotitânio $A_n$ ;  
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclobutilamidotitânio $A_n$ ;

- difenilsililtetrametilciclopentadienilciclopentilamidotitânio $A_n$ ;  
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclohexilamidotitânio $A_n$ ;  
 difenilsililtetrametilciclopentadienilcicloheptilamidotitânio $A_n$ ;  
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclooctilamidotitânio $A_n$ ;  
 5 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclononilamidotitânio $A_n$ ;  
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclodecilamidotitânio $A_n$ ;  
 difenilsililtetrametilciclopentadienilcicoundecilamidotitânio $A_n$ ;  
 difenilsililtetrametilciclopentadienilciclododecilamidotitânio $A_n$ ;  
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(sec-butilamido)titânio $A_n$ ;  
 10 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octilamido)titânio $A_n$ ;  
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-decilamido)titânio $A_n$ ; e  
 difenilsilil(tetrametilciclopentadienil)(n-octadecilamido)titânio $A_n$ .

Em uma ou mais modalidades, o composto de metal de transição inclui ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetraídroindenila, CpFlu, alquilas,  
 15 arilas, amidas ou combinações das mesmas. Em uma ou mais modalidades, o composto de metal de transição inclui um dicloreto, dimetil ou hidreto do metal de transição. Em uma ou mais modalidades, o composto de metal de transição pode ter uma simetria  $C_1$ ,  $C_s$  ou  $C_2$ , por exemplo. Em uma modalidade específica, o composto de metal de transição inclui o dicloreto de rac-  
 20 dimetilsilanilbis(2-metil-4-fenil-1-indenil)zircônio.

Uma ou mais modalidades pode ainda incluir por em contato o suporte fluorado com uma pluralidade de compostos catalisadores (como por exemplo, um catalisador bimetálico). Na forma usada aqui, neste pedido de patente, a expressão "catalisador bimetálico" significa uma composição, mis-  
 25 tura ou sistema que inclua pelo menos dois compostos catalisadores diferentes, cada um tendo um grupo de metal diferente. Cada composto catalisador pode permanecer em uma única partícula de suporte de tal modo que o catalisador bimetálico é um catalisador bimetálico suportado. No entanto, a expressão catalisador bimetálico também inclui, de forma ampla um sistema  
 30 ou uma mistura na qual um dos catalisadores permanece sobre uma coleção de partículas de suporte e outro catalisador permanece sobre outra coleção de partículas de suporte. A pluralidade dos componentes catalisadores pode

incluir qualquer componente catalisador conhecido de uma pessoa versada na técnica, contanto que pelo menos um de tais componentes catalisadores inclua um composto de metal de transição como descrito aqui, neste pedido de patente.

5           Como demonstrado nos exemplos que se seguem, o contato do suporte fluorado com o ligante de metal de transição através dos métodos descritos aqui, neste pedido de patente, resulta de forma inesperada em uma composição de catalisador suportado que é ativa sem os processos de alquilação (como por exemplo, o contato do componente catalisador com um  
10 composto organometálico, tal como o MAO). Além disso, as modalidades da invenção proporcionam processos que exibem uma atividade aperfeiçoada com relação aos processos que utilizam sistemas de catalisação com base em MAO.

          A ausência de substâncias tais como MAO resulta em geral em  
15 custos de produção de polímero mais baixos na medida em que os alumoxanos são compostos onerosos. Além disso, os alumoxanos são em geral compostos instáveis que são geralmente armazenados em armazenagem fria. No entanto, modalidades da presente invenção resultam de forma inesperada em uma composição de catalisador que pode ser armazenada em  
20 temperatura ambiente durante períodos de tempo mais longos (como por exemplo, de até 2 meses) e em seguida usadas diretamente nas reações de polimerização. Essa capacidade de armazenamento ainda resulta em uma viabilidade aumentada do catalisador na medida em que uma grande batelada de material de suporte pode ser preparada e posta em contato com uma  
25 variedade de compostos de metal de transição (que podem ser formados em pequenas quantidades e otimizados com base no polímero a ser formado).

          Além disso, é contemplado que a polimerização com os ativadores de alumoxano ausentes resulta em uma formação de lixívia/ entupimento mínimo quando comparado com sistemas com base em alumoxano. No entanto,  
30 as modalidades da invenção em geral, proporcionam processos nos quais os alumoxanos podem ser incluídos sem prejuízos.

          Opcionalmente, o suporte fluorado e/ou o composto do metal de

transição podem ser postos em contato com um segundo composto que contem alumínio antes de ser posto em contato um com o outro. Em uma modalidade, o suporte fluorado é posto em contato com o segundo composto que contém alumínio antes de ser posto em contato com o composto do metal de transição. Alternativamente, o suporte fluorado pode ser posto em contato com o composto do metal de transição na presença do segundo composto que contém alumínio.

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

O segundo composto que contém alumínio pode incluir ainda um composto de alumínio orgânico. O composto de alumínio orgânico pode incluir TEAI, TIBAI, MAO, MMAO, por exemplo. Em uma modalidade o composto de alumínio orgânico pode ser representado pela fórmula  $AlR_3$ , na qual R é independentemente selecionado a partir de alquilas, arilas e combinações das mesmas.

Em uma modalidade, a proporção em peso da sílica para o segundo composto que contém alumínio ( $Si:Al^2$ ) é em geral a partir de cerca de 0,01:1 até cerca de 10:1 ou a partir de cerca de 0,05:1 até cerca de 8:1, por exemplo.

Embora tenha sido observado que o contato do suporte fluorado com o segundo composto que contém alumínio resulta em um catalisador que tem uma atividade aumentada, é contemplado que o segundo composto que contem o alumínio pode entrar em contato com o composto do metal de transição. Quando o segundo composto que contém alumínio entra em contato com o composto do metal de transição, a proporção em peso do segundo composto que contém alumínio com relação ao metal de transição ( $Al^2:M$ ) é a partir de cerca de 0,1:1 até cerca de 5000:1 ou a partir de cerca de 1:1 até cerca de 1000:1, por exemplo.

Opcionalmente o suporte fluorado pode ser contatado com um ou mais compostos de extração antes ou durante a polimerização. A expressão "composto de extração" está destinada a incluir aqueles compostos efetivos para a remoção de impurezas (como por exemplo, impurezas polares) a partir do ambiente da reação de polimerização subsequente. As impurezas podem ser introduzidas inadvertidamente com qualquer um dos componentes de reação de polimerização, especificamente com a alimentação de solvente, monômero e catalisador, e afetar de forma adversa as atividades catalíticas e de estabilidade. Essas impurezas podem resultar na diminuição ou mesmo na eliminação da atividade catalítica, por exemplo. As impurezas polares ou venenos catalíticos podem incluir a água, oxigênio e impurezas de metal, por exemplo.

O composto de extração pode incluir um excesso do primeiro ou do segundo compostos de alumínio descritos acima, ou pode ser compostos organometálicos adicionais conhecidos, tais como os compostos organometálicos do Grupo 13. Por exemplo, os compostos de extração podem incluir trietil alumínio (TMA), trisobutil alumínio (TIBAl), metil alumoxano (MAO, aluminoxano de isobutil e tri-n-octil alumínio. Em uma modalidade específica, o composto de extração é o TIBAl.

Em uma modalidade, a quantidade de composto de extração é minimizada durante a polimerização para aquela quantidade efetiva para o aumento da atividade e para evitar ao mesmo tempo que os meios de alimentação e de polimerização possam ficar suficientemente isentos das impurezas. Em outra modalidade, o processo não inclui o composto de extração, tal como as modalidades que empregam segundos compostos de alumínio, por exemplo.

#### Processo de Polimerização

[ Como indicado em outro lugar aqui, neste pedido de patente, os sistemas de catalisação são usados para a formação de composições de poliolefina. Uma vez que o sistema de catalisação é preparado, como descrito acima e/ou como conhecido por uma pessoa versada na técnica, pode ser realizada uma variedade de processos com a utilização daquela composi-

ção.

O equipamento, condições de processo, reagentes, aditivos e outros materiais usados nos processos de polimerização irão variar em um determinado processo, dependendo da composição e das propriedades desejadas do polímero que está sendo formado. Esses processos podem incluir fase de solução, fase de gás, fase de suspensão, fase de volume, processos de alta pressão ou as combinações dos mesmos, por exemplo. (Ver, as Patente U.S. No. 5.525.678. Patente U.S. No. 6.420.580. Patente U.S. No. 6.380.328. Patente U.S. No. 6.359.072. Patente U.S. No. 6.346.586, Patente U.S. No. 6.340.730, Patente U.S. No. 6.339.134, Patente U.S. No. 6.300.436, Patente U.S. No. 6.274.684, Patente U.S. No. 6.271.323, Patente U.S. No. 6.248.845, Patente U.S. No. 6.245.868, Patente U.S. No. 6.245.705, Patente U.S. No. 6.242.545, Patente U.S. No. 6.211.105, Patente U.S. No. 6.207.606, Patente U.S. No. 6.180.735 e a Patente U.S. No. 6.147.173, as quais são incorporadas aqui, neste pedido de patente, por referência.)

Em determinadas modalidades, os processos descritos acima em geral incluem a polimerização de monômeros de olefina para a formação de polímeros. Os monômeros de olefina podem incluir  $C_2$  até  $C_{30}$  monômeros de olefina, ou  $C_2$  até  $c_{12}$  monômeros de olefina (como por exemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, metilpenteno, hexeno, octeno, e deceno), por exemplo. Outros monômeros incluem monômeros etilênicamente não-saturados,  $C_4$  até  $C_{18}$  diolefinas, dienos conjugados e não-conjugados, polienos, monômeros de vinil e olefinas cíclicas, por exemplo. Os exemplos não-limitativos de outros monômeros podem incluir norborneno, nobornadieno, isobutileno, isopreno, vinil benzociclobutano, estireno, estireno substituído com alquila, etilideno norborneno, dicitlopentadieno e ciclopenteno, por exemplo. O polímero formado pode incluir homopolímeros, copolímeros ou terpolímeros, por exemplo.

Os exemplos de processos em solução estão descritos nas Patente U.S. No. 4.271,060, Patente U.S. No. 5.001.205, Patente U.S. No. 5.236.998 e na Patente U.S. No. 5.589.555, que são incorporadas aqui, nes-

te pedido de patente por referência.

Um exemplo de polimerização em fase de gás inclui um sistema de ciclo contínuo, no qual uma corrente de gás de ciclagem (conhecida de outra forma como uma corrente de reciclagem ou meio fluidificado) é aquecida em um reator através do calor da polimerização. O calor é removido a partir da corrente de gás de ciclagem em outra parte do ciclo através de um sistema de resfriamento externo ao reator. A corrente de gás de ciclagem que contém um ou mais monômeros pode ser ciclada de forma contínua através de um leito fluidificado na presença de um catalisador sob condições de reação. A corrente do gás de ciclagem é em geral retirada a partir do leito fluidificado e reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, o produto de polímero pode ser retirado a partir do reator e monômero fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. A pressão do reator em um processo de fase de gás pode variar a partir de cerca de 100 psig até cerca de 500 psig, ou a partir de cerca de 200 psig até cerca de 400 psig ou a partir de cerca de 250 psig até cerca de 350 psig, por exemplo. A temperatura do reator em um processo de fase de gás pode variar a partir de cerca de 30°C até cerca de 120°C, ou a partir de cerca de 60°C até cerca de 115°C, ou a partir de 70°C até cerca de 110°C ou a partir de 70°C até 95°C, por exemplo. (ver, por exemplo, Patente U.S. No. 4.543.399, Patente U.S. No. 4.588.790, Patente U.S. No. 5,028,670, Patente U.S. No. 5,317,036, Patente U.S. No. 5.352.749, Patente U.S. No. 5.405.922, Patente U.S. No. 5.436.304, Patente U.S. No. 5,456,471, Patente U.S. No. 5,462,999, Patente U.S. No. 5.616.661, Patente U.S. No. 5.627.242, Patente U.S. No. 5.665.818, Patente U.S. No. 5.677.375 e a Patente U.S. No. 5.668.228, que são incorporadas aqui, neste pedido de patente por referência). Em uma modalidade, o processo de polimerização é um processo em fase de gás e o composto de metal de transição usado para a formação da composição de catalisador suportado é CpFlu.

Os processos de fase em suspensão em geral incluem a formação de uma suspensão de polímero particulado sólido em um meio de polimerização líquido, ao qual são adicionados os monômeros e opcionalmente hi-

drogênio junto com o catalisador. A suspensão (que pode incluir diluentes, pode ser removida de forma intermitente ou contínua a partir do reator no qual os componentes voláteis podem ser separados a partir do polímero e reciclados, opcionalmente depois de destilação, para o reator. O diluente  
5 liquefeito empregado no meio de polimerização pode incluir um  $C_3$  a  $C_7$  alcano (como por exemplo, hexano ou isobuteno), por exemplo. O meio empregado é em geral líquido sob as condições de polimerização e relativamente inerte. Um processo de fase em volume é similar aquele de um processo de suspensão. No entanto, um processo pode ser um processo em  
10 volume, um processo em suspensão ou um processo de suspensão em volume, por exemplo.

Em uma modalidade específica, um processo de suspensão ou um processo em volume pode ser executado de forma contínua em um ou mais reatores de alça. O catalisador na forma de uma suspensão ou na forma de um pó seco de fluxo livre, pode ser injetado regularmente para a alça  
15 do reator, que pode ela própria ser enchida com a suspensão em circulação das partículas de polímero em crescimento em um diluente, por exemplo. Opcionalmente, hidrogênio pode ser adicionado ao processo tal como para o controle do peso molecular do polímero resultante. O reator de alça pode ser  
20 mantido em uma pressão de a partir de (2,7 MPa) 27 bar) até cerca de 4,5 MPa (45 bar) e em uma temperatura a partir de cerca de 38°C até cerca de 121°C, por exemplo. O calor da reação pode ser removido através da parede da alça através de qualquer método conhecido de uma pessoa versada na técnica, tal como através um tubo de camisa dupla.

25 Alternativamente, outros tipos de processos de polimerização podem ser usados, tais como reatores agitados em série, em paralelo ou combinações dos mesmos, por exemplo. Quando a remoção a partir do reator, o polímero pode ser passado para um sistema de recuperação de polímero para processamento adicional, por exemplo, tal como a adição de aditivos  
30 e/ou extrusão.

### **Produto de Polímero**

Os polímeros (e as ligações dos mesmos) formados através dos

processos descritos aqui, neste pedido de patente, podem incluir, porém não estão limitados a: polietileno linear de baixa densidade, elastômeros, plastômeros, polietilenos de alta densidade, polietilenos de baixa densidade, polietilenos de densidade média, polipropileno (como por exemplo, sindiotático, atático e isotático), copolímeros de polipropileno, copolímeros aleatórios de etileno-propileno e copolímeros de impacto, por exemplo.

Em uma modalidade, o polímero inclui propileno sindiotático. O propileno sindiotático pode ser formado por uma composição de catalisador suportado incluindo CpFlu como o composto do metal de transição.

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

Em uma modalidade o polímero inclui uma distribuição de peso molecular bimodal. O polímero de distribuição de peso molecular bimodal pode ser formado com uma composição de catalisador suportado que inclua uma pluralidade de compostos de metal de transição.

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

#### Aplicação do Produto

Os polímeros e as combinações dos mesmos são úteis em aplicações conhecidas de uma pessoa versada na técnica tal como as operações de formação (como por exemplo, película, folha, tubo, extrusão e coextrusão de fibra bem como moldagem por insuflação, moldagem por injeção e moldagem giratória). As películas incluem as películas formadas por insuflação ou fundição formadas através de co-extrusão ou laminação úteis como película de encolher, película de adesão, película de esticar, películas de vedação, películas orientadas, embalagem de lanches, bolsas para cargas pesa-

das, bolsas para artigos de mercearia, embalagem para alimentos cozidos e congelados, embalagens médicas, forros industriais, e membranas, por exemplo em aplicações para contato com alimentos e não contato com alimentos. As fibras incluem as operações de fiação por fusão, fiação em solução e de fibras fundidas insufladas, para uso em forma tecida ou não-tecida para a fabricação de filtros, tecidos para fraldas, vestimentas médicas e geotêxteis, por exemplo. Os artigos de extrusão incluem tubulação médica, revestimentos para fios e cabos, geo-membranas e forros para reservatórios de água. Os artigos moldados incluem as construções de camada única e de camadas múltiplas na forma de garrafas, tanques, artigos ocios grandes, recipientes rígidos para alimentos e brinquedos, por exemplo.

Embora o precedente esteja direcionado a modalidades da presente invenção, outras modalidades e modalidades adicionais da invenção podem ser imaginadas sem que se afastem do âmbito básico da mesma e o âmbito da mesma é determinado através das reivindicações que se seguem.

### **Exemplos**

Nos exemplos que se seguem, foram preparadas amostras de catalisadores de metaloceno fluorado.

Na forma usada nos exemplos, o primeiro tipo de suporte "Si-Al(5%)" refere-se à sílica alumina que foi obtida da Fuji Syllisia Chemical LTD (Silica-Alumina 205 20  $\mu\text{m}$ ), essa sílica tendo uma área de superfície de 260  $\text{m}^2/\text{g}$ , um volume de poros de 1,30  $\text{ml/g}$ , um conteúdo de alumínio de 4,8% em peso, um tamanho médio de particular de 20,5  $\mu\text{m}$ , um pH de 6,5 e uma perda na secagem de 0,2%.

Na forma usada nos exemplos o segundo tipo de suporte "Sílica P-10" se refere à sílica que foi obtida da Fuji Syllisia Chemical LTD (qualidade: Cariact P-10, 20  $\mu\text{m}$ ), essa sílica tendo uma área de superfície de 281  $\text{m}^2/\text{g}$ , a um volume de poros de 1.41  $\text{ml/g}$ , um tamanho médio de particular de 20.5  $\mu\text{m}$  e um pH de 6,3.

Na forma usada nos exemplos, " $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ " se refere a hexafluossilicato de amônio que foi obtido da Aldrich Chemical Company.

Na forma usada nos exemplos, "DEAF" se refere a fluoreto de die-

til alumínio (26.9% em peso em heptano) que foi obtido da Akzo Nobel Polymer Chemicals, L.L.C.

Na forma usada nos exemplos, "TIBAL" se refere a triisobutil alumínio (25% em peso em heptano) que foi obtido da Akzo Nobel.

5 Na forma usada nos exemplos, metaloceno tipo "A" se refere a dicloreto de rac-dimetilsilanolbis(2-metil-4-fenil-1-indenil)zircônio.

Na forma usada nos exemplos, metaloceno tipo "B" se refere a dicloreto de difenilmetilideno(ciclopentadienil)(9-fluorenil)zircônio.

10 Na forma usada nos exemplos, o metaloceno tipo "C" se refere ao dicloreto de rac-dimetilsilanilbis(2-metil-4,5-benzo-1indenil)zircônio.

*Exemplo 1:* a primeira preparação do catalisador de metaloceno fluorado (Tipo nº 1) incluiu um primeiro material de suporte que incluiu uma alumina-sílica (SiAl(5%)) preparada em um forno de tubo com 6% em peso de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  à 450°C, sob nitrogênio. A segunda preparação do catalisador  
15 de metaloceno fluorado (Tipo nº 2) incluiu um primeiro material de suporte que incluiu uma alumina-sílica através da reação de Sílica P-10 com DEAF.

Os materiais de suporte foram postos em suspensão em óleo mineral tratado com 1 equivalente de TIBAL.

20 O composto de metaloceno foi preparado em uma solução de hexano e tratado com 2 equivalentes de TIBAL.

Os catalisadores de metaloceno fluorados foram preparados através da mistura do composto de metaloceno preparado e da suspensão do material de suporte em um recipiente na temperatura ambiente durante um período de tempo de pré-contato.

25 Os catalisadores de metaloceno fluorados preparados foram expostos a polimerização em reatores 6X paralelos com monômero de propileno (170 g) à 67°C durante 30 minutos para a formação do polipropileno resultante. Os resultados dessas polimerizações se seguem nas Tabelas 1 (atividade) e 2 (propriedades do polímero) e nas Figuras 1 e 2 (sistema  
30 comparativo MAO)

Tabela 1

Etapa	Nº do tipo de prep.	Tipo Met.	Co-Catalisador	Tempo Pré-contato (min)	Atividade(g/g/h)	Taticidade (%mm mm)	Taticidade (%rrrr)
1	1	A	TIBAL	0	267		
2	1	A	TIBAL	30	2900		
3	2	A	TIBAL	35	4967	97,9	0,0
4	2	A	TEAL	30	6143		
5	2	B	TIBAL	30	2620	0,3	68,6
6	1	C	N/A	30	3321		

Cond. de polimerização.: polipropileno 170g, hidrogênio 14 mmols, catalisador 30 mg, suporte do catalisador/ TIBAL ½, temp. de polimerização 67°C, tempo de polimerização 30 minutos; Tc é a temperatura de cristalização, Tm

5 é o ponto de fusão

Tabela 2

nº	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Pico Mw	Mz/Mw
1	107,63	86,01	147,87	87,77	21571	106771	255439	4,9	107380	2,4
2	106,47	93,3	149,37	102,55	26926	121119	329054	4,7	-----	2,7
3	105,97	-90,77	149,7	90,27	44563	189440	406144	4,3	158431	2,1
5	-----	-----	N/A	-----	59384	155947	319497	2,6	2,1	2,0
6	87,47	-69,93	128,9	75,82	3082	110039	235125	3,2	106832	2,1

Foi observado que o aumento do tempo de pré-contato resultou em uma atividade catalisadora aumentada. Além disso, não foi experimen-

10 do nenhum entupimento no reator.

Exemplo 2: foram preparados catalisadores de metalloceno fluorado *in situ* através dos métodos usados no Exemplo 1. O primeiro tipo de catalisador de metalloceno fluorado (ver, o exemplo 1) foi preparado com uma proporção em peso do material de suporte para o TIBAL de 1:05 com

15 2% em peso de metalloceno "A". O segundo tipo de catalisador de metaloce-

no fluorado foi diferente do Tipo 1 em que a proporção em peso do material de suporte para o TIBAL foi 1:1 e o metaloceno usado foi de 1% em peso. O terceiro tipo de metaloceno fluorado foi diferente do Tipo 2 em que a proporção em peso do material de suporte para o TIBAL foi 1:2

- 5 Além disso, duas amostras de catalisadores-padrão foram preparadas para comparação. Os catalisadores-padrão foram preparados através da mistura do primeiro suporte com o TIBAL em uma suspensão de tolueno/heptano. O primeiro metaloceno foi em seguida adicionado em temperatura ambiente. A mistura resultante foi agitada durante 1 hora e em seguida filtrada. Os sólidos foram lavados com hexano e secados a vácuo. Os sólidos secos foram em seguida postos em suspensão espessa em óleo mineral.
- 10

Os catalisadores de metaloceno resultantes foram expostos as polimerizações de propileno como no Exemplo 1. Os resultados dessas polimerizações se seguem na Tabela 3.

15 Tabela 3

Rodada	Nº de tipo	Tempo de pré-contato	Atividade (g/g/h)	MFI (g/10 min)
1	1	30 min	3896	-----
2	1	24 h	2884	10.4
3	1	48 h	5466	-----
4	1	72 h	4994	-----
5	2	30 min	6019	-----
6	2	24 h	5861	1.6
7	2	48 h	4672	-----
8	2-STD	-----	3764	-----
9	3	30 min	5734	-----
10	3	24 h	4688	-----
11	3	48 h	2341	-----
12	3	144 h	2658	-----
13	3- STD	-----	4015	-----

*Cond. Poli.: 170 g polipropileno, 30 mg. catalisador, 83 ppm H<sub>2</sub>, temp. de*

poli. 67°C, tempo de poli 30 min.

Os sistemas padrão MAO ainda incluíram 10 mg de co-catalisador TIBAL, o tempo de pré-contato foi à 20°C

Os resultados acima ilustram que o tempo de pré-contato otimizado variou dependendo do catalisador específico usado. Por esse motivo, as modalidades da invenção (preparadas *in situ*) proporcionam a capacidade de ajustar tempos de pré-contato específicos com base nos compostos de metal de transição desejados. Foi também observado que os métodos de preparação *in situ* proporcionaram uma atividade catalítica mais elevada do que as preparações padrão.

Exemplo 3: Foram preparados *in situ* catalisadores (com a utilização do primeiro composto catalisador e o primeiro suporte em uma proporção de suporte para o TIBAL de 1:1) através dos métodos usados no Exemplo 1 e expostos a polimerização por propileno. No entanto a quantidade de catalisador foi variada em cada amostra. Os resultados da polimerização se seguem na Tabela 4.

TABELA 4

Etapa	Tempo pré-contato (@20°C)	H <sub>2</sub> (ppm)	Quant. de catalisador (mg)	Atividade (g/g/hr)
1	30 min	83	30	6019
2	30 min	83	20	7459
3	30 min	119	20	8292

Cond. Poli: 170 g propileno, temp. poli 67°C, tempo de poli 30 minutos.

Foi observado que a atividade do catalisador aumentou em concentrações mais altas de catalisador e de hidrogênio.

Os catalisadores foram preparados *in situ* através dos métodos usados no Exemplo 1 e expostos a co-polimerização por propileno/ etileno. Nos experimentos comparativos 3 e 4. o metaloceno do tipo "A" foi suportado em um suporte MAO/SiO<sub>2</sub>. A quantidade de etileno foi variada em cada etapa. Os resultados da polimerização se seguem na Tabela 5.

Tabela 5

Rodada	Tipo de Sup.	Tipo de cat.	Cat. (mg)	H <sub>2</sub> (mmol)	C <sub>2</sub> , % em peso na alimentação	Atividade (g/g/h)	T <sub>m</sub> (°C)	MF
1	1	A	20	10	2	11900	141,4	13,0
2	1	A	10	10	3	17000	-----	17
3	2	A	10	10	2	8400	-----	66,9
4	2	A	10	10	3	8200	-----	61,7
5	1	A+B	30	10	2	6600	141,4	5,4
6	1	C	20	10	2	4300	-----	150

*Cond. poli: propileno 170 g, temp. de poli 67°C, tempo de poli 30 minutos*

[00103] Inesperadamente, não foi observado nenhum entupimento durante a polimerização enquanto era mantida uma atividade suficiente.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para a formação de poliolefinas compreendendo:  
introduzir um material de suporte inorgânico em uma zona de reação, em que o material de suporte inorgânico inclui uma seqüência de  
5 ligação selecionada a partir de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e as combinações das mesmas;  
introduzir um composto de metal de transição na zona de reação;  
por em contato o composto do metal de transição com o material  
10 de suporte inorgânico para a ativação/homogeneização *in situ* do composto do metal de transição para a formação de um sistema de catalisação;  
introduzir um monômero de olefina na zona de reação;  
e por em contato o sistema de catalisação com o monômero de olefina para a formação de uma poliolefina.
- 15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual o sistema de catalisação entra em contato com o monômero de olefina na presença de um composto de alquil alumínio.
3. Método de acordo com a reivindicação 2, no qual o composto de alquil alumínio compreende triisobutil alumínio.
- 20 4. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual a composição do suporte inorgânico é posta em contato com uma pluralidade de compostos de metal de transição.
5. Método de acordo com a reivindicação 4, no qual a poliolefina compreende uma distribuição de peso molecular bimodal ou polimodal.
- 25 6. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual a poliolefina compreende polipropileno isotático.
7. Método de acordo com a reivindicação 6, no qual o polipropileno isotático compreende uma "taticidade" de pelo menos cerca de 97%.
8. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual a poliolefina  
30 compreende polipropileno sindiotático.
9. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual a poliolefina compreende polietileno.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual a poliolefina compreende copolímero de etileno/ propileno.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual o monômero de olefina é selecionado a partir de uma olefina  $C_2$  ou maior, um dieno conjugado  $C_4$  ou maior e as combinações dos mesmos.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual o composto do metal de transição é selecionado a partir de compostos metalloceno que compreendem uma simetria selecionada a partir de  $C_1$ ,  $C_s$  ou  $C_2$ .

13. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual o composto do metal de transição é selecionado a partir de compostos metalloceno, compostos de últimos metais de transição, compostos pós metalloceno e as combinações dos mesmos.

14. Um método para a formação de um sistema de catalisador suportado que compreende:

15 por em contato um material de suporte inorgânico com um composto de metal de transição para a formação de um sistema de catalisador suportado, em que o contato compreende a ativação/ heterogênesse *in situ*, e em que o material de suporte inorgânico compreende uma seqüência de ligação selecionada a partir de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-F e as combinações das mesmas.

20 15. Método de acordo com a reivindicação 14, no qual a composição de suporte inorgânico é formada pela formação simultânea de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  com um agente de fluoração.

25 16. Método de acordo com a reivindicação 14, no qual a composição de suporte inorgânico é formada através do contato do composto que contém sílica com um agente de fluoração e em seguida com um composto que contém alumínio orgânico, em que o composto que contém alumínio orgânico é representado pela fórmula  $AlR_3$ , e na qual cada um de R é selecionado independentemente a partir de alquilas, arilas e as combinações das mesmas.

30 17. Método de acordo com a reivindicação 14, no qual a composição de suporte inorgânico é formada através do contato do composto que

contem sílica com um composto que contem alumínio, e em seguida com um agente de fluoração, em que o composto que contem alumínio orgânico é representado pela fórmula  $AlR_3$ , e na qual cada um de R é selecionado independentemente a partir de alquilas, arilas e as combinações das mesmas.

5                    18. Método de acordo com a reivindicação 14, no qual a composição do suporte inorgânico é formada pela provisão de um suporte de alumina-sílica e contatando o suporte de alumina sílica com o agente de fluoração.

10                   19. Método de acordo com a reivindicação 14, no qual a composição do suporte inorgânico é formada pela provisão de um suporte de sílica e contatando o suporte de sílica com um agente de fluoração representado pela fórmula representado pela fórmula  $R_nAlF_{3-n}$ , na qual cada um de R é independentemente selecionado a partir de alquilas, arilas e as combinações das mesmas e n é 1 ou 2.

15                   20. Método de acordo com a reivindicação 14, no qual a composição do catalisador suportado compreende uma proporção em peso de sílica para o alumínio ( $Al^1$ ) a partir de cerca de 0,01:1 até cerca de 1000:1 e uma proporção em peso de flúor para sílica a partir de cerca de 0.001:1 até cerca de 0,3:1.

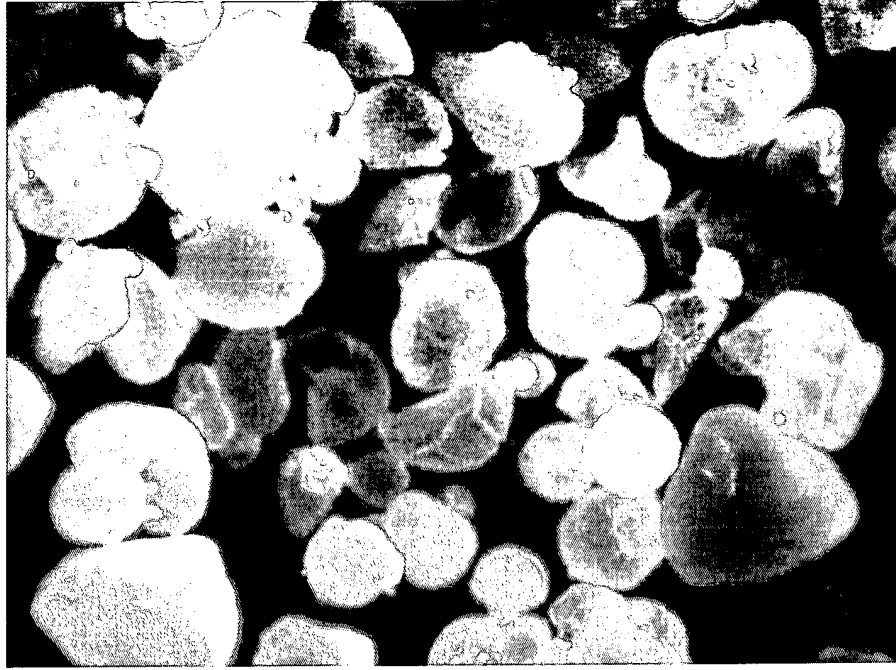
20                   21. Método de acordo com a reivindicação 14, nos qual a composição do catalisador suportado compreende uma proporção molar de flúor para o alumínio ( $Al^1$ ) de cerca de 1:1.

25                   22. Método de acordo com a reivindicação 14, nos qual a composição do catalisador suportado compreende a partir de cerca de 0,1% em peso até cerca de 5% em peso do composto do metal de transição.

1/1

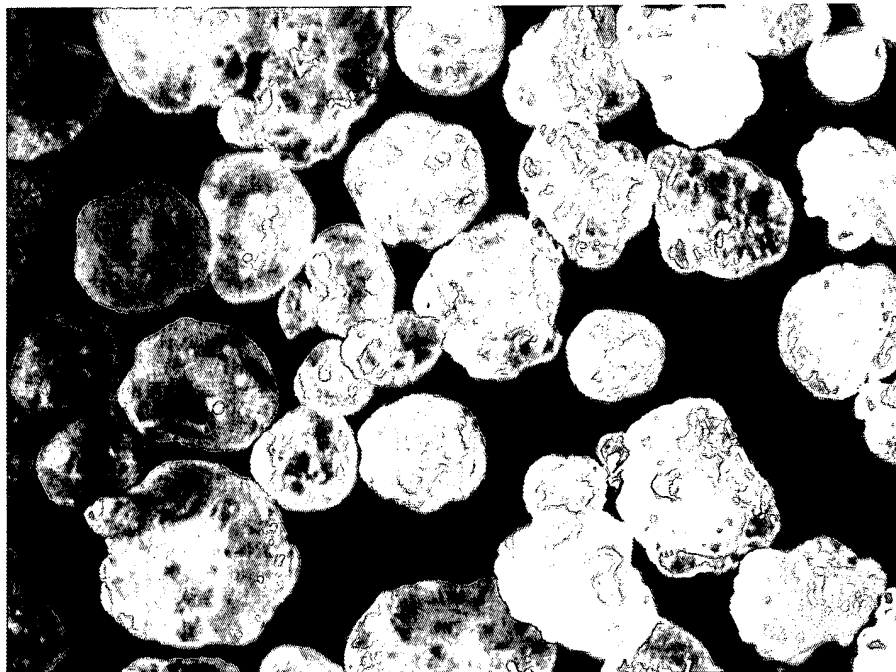
**FIG. 1**

(Suporte do tipo 1 com catalisador do tipo 1)



**FIG. 2**

Técnica precedente



## RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLIOLEFINA USANDO CATALISADORES DE METAL DE TRANSIÇÃO FLUORADOS".

5 A presente invenção refere-se a, sistemas de catalisador suportado e métodos para a formação de poliolefinas. Os métodos de polimerização em geral incluem a introdução de um material de suporte inorgânico em uma zona de reação, em que o material de suporte inorgânico inclui uma seqüência de ligação selecionada a partir de Si-O-Al-F, F-Si-O-Al, F-Si-O-Al-  
10 F e as combinações das mesmas, introduzindo um composto de metal de transição para a zona de reação e pondo em contato o composto do metal de transição com o material de suporte inorgânico para a ativação/heterogeneização *in situ* do composto do metal de transição para a formação de um sistema de catalisação. O método ainda inclui a introdução de  
15 um monômero de olefina na zona de reação e pondo em contato o sistema de catalisação com o monômero de olefina para a formação de uma poliolefina.