

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

(21) **PI0610610-2 A2**

(22) Data de Depósito: 11/04/2006
(43) Data da Publicação: 13/07/2010
(RPI 2062)



(51) Int.Cl.:
C08F 4/64
C08F 4/659
C08F 10/02
B01J 31/00

(54) Título: **CATALISADORES PARA
POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS**

(30) Prioridade Unionista: 13/04/2005 US 11/105.770

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

(72) Inventor(es): Kumudini C. Jayaratne, Matthew G. Thorn, Max
P. McDaniel, Michael Jensen, Paul Barbee, Qing Yang

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT US2006013657 de 11/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/113272 de 26/10/2006

(57) Resumo: CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS. Esta invenção está relacionada ao campo das composições catalisadoras da polimerização de olefina, e aos métodos para a polimerização e copolimerização de olefinas, incluindo métodos de polimerização com a utilização de uma composição catalisadora. Um aspecto desta invenção é a formação e o uso de uma composição catalisadora que compreende um composto de metal de transição e um ativador para processos de polimerização de olefina.

CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

CAMPO TÉCNICO DA INVENÇÃO

Esta invenção está relacionada ao campo das composições catalisadoras da polimerização de olefina, métodos para a polimerização e copolimerização de olefinas com a utilização de uma composição catalisadora, e poliolefinas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A indústria química desenvolve continuamente novos catalisadores da polimerização de olefina, processos de ativação de catalisador, e métodos de fabricação e utilização de catalisadores que fornecerão atividades catalíticas aprimoradas e produzirão materiais poliméricos adaptados para usos finais específicos.

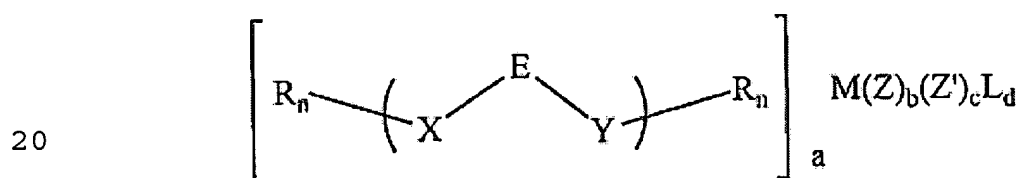
Um tipo de sistema catalisador compreende os denominados compostos organometálicos de sítio único, particularmente compostos de metalloceno e compostos de metal de transição. Metallocenos já foram bem explorados, mas sabe-se menos sobre o comportamento na polimerização de compostos de metal de transição. Acredita-se que compostos de metal de transição, aqueles compostos que não possuem um grupo ciclopentadienil, indenil, fluorenil, ciclopentadienil substituído, indenil substituído ou fluorenil substituído ligado ao átomo de metal, e não são, portanto, metallocenos, podem oferecer o potencial para a produção de polímeros com propriedades aprimoradas, bem como um custo menor. Também é de interesse o desenvolvimento de sistemas catalíticos baseados em composto de metal de transição que possam ser ativados com vários agentes de ativação, sem necessitar o uso de co-

catalisadores de aluminoxano ou borato relativamente caros, embora ainda forneçam atividades de polimerização relativamente elevadas.

Portanto, são necessárias novas composições catalisadoras e métodos de fabricação das composições catalisadoras para gerar altas atividades de polimerização, e para permitir que as propriedades do polímero sejam projetadas dentro das faixas de especificação para a aplicação no uso final desejado.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção compreende composições catalisadoras, métodos para a preparação de composições catalisadoras, e métodos para a polimerização de olefinas e a utilização das composições catalisadoras aqui reveladas. A presente invenção engloba novas composições catalisadoras que compreendem compostos de metal de transição da seguinte fórmula geral:



Fórmula I

na qual:

M é titânio, zircônio ou háfnio;

R_n é um grupo alquila, arila, alcarila ou arilarila, qualquer um deles possuindo 1-20 átomos de carbono;

n é 0 ou 1;

X é independentemente N, O, P ou S;

E é um grupo de ligação divalente que une X e Y;

Y é independentemente N, O, P ou S;

a é 1, 2, 3 ou 4;

Z é um grupo aniônico monovalente;

Z' é um grupo aniônico monovalente;

b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2;

5 L é um ligante doador neutro; e

d é 0, 1 ou 2.

Em um aspecto, a composição catalisadora desta invenção compreende um complexo de metal de transição e um ativador. Podem ser usados vários ativadores diferentes
10 para ativar os compostos de metal de transição desta invenção incluindo, sem limitação, um aluminoxano, um composto organo-boro, um material de argila, um composto iônico ionizante, um composto estratificado que pode efetuar troca de íons permutado com um ânion de remoção de
15 elétrons, um composto de óxido sólido tratado quimicamente, um composto de óxido sólido tratado quimicamente combinado com um composto organo-alumínio, ou uma mistura de qualquer um ou todos esses componentes ativadores.

Em outro aspecto desta invenção, o ativador compreende
20 um óxido sólido tratado quimicamente, que compreende um óxido sólido tratado com um ânion de remoção de elétrons. Ainda em outro aspecto desta invenção, o ativador compreende um óxido sólido tratado quimicamente em combinação com um composto organo-alumínio.

25 Ainda em outro aspecto, a composição catalisadora desta invenção compreende:

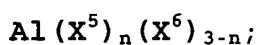
a) um composto de metal de transição;

b) um óxido sólido tratado quimicamente que compreende
um óxido sólido tratado com um ânion de remoção de
30 elétrons, em que

o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstatos, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos mistos destes, ou misturas destes, e

5 o ânion de remoção de elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou combinações destes; e

c) um composto organo-alumínio com a seguinte fórmula:



10 Em que (X^5) é um hidrocarbíl que possui de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; (X^6) é um alcóxido ou arilóxido, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive.

15 Em outro aspecto desta invenção, por exemplo, o composto de metal de transição é preparado e é empregado juntamente com co-catalisador de triisobutilalumínio e um óxido sólido tratado quimicamente que compreende sílica-alumina fluoretada, alumina sulfatada ou alumina cloretada.

20 Além disso, o óxido sólido tratado quimicamente opcionalmente contém outro metal ou íon metálico, incluindo, sem limitação, zinco. Como aqui usado, o óxido sólido tratado quimicamente também é denominado um "ativador-suporte", do qual sílica-alumina fluoretada,
25 alumina sulfatada e cloretada são exemplos. Sem se prender a uma teoria, acredita-se que o ativador-suporte ácido não seja meramente um componente inerte de suporte da composição catalisadora, mas esteja envolvido na efetuação da química catalítica observada.

30 Esta invenção também engloba métodos de fabricação de

composições catalisadoras que compreendem o contato de pelo menos um composto de metal de transição e um ativador, incluindo, sem limitação, um composto organo-alumínio combinado com um óxido sólido tratado quimicamente. Esses
5 métodos também compreendem o contato do composto de metal de transição catalisador, do co-catalisador organo-alumínio e do óxido sólido tratado quimicamente e, opcionalmente, o pré-tratamento de alguns ou todos esses componentes com um composto de olefina, antes de iniciar uma reação de
10 polimerização.

A presente invenção ainda compreende métodos para a polimerização de olefinas que compreendem o contato de pelo menos um monômero de olefina e uma composição catalisadora sob condições de polimerização para produzir o polímero.

15 Outro aspecto desta invenção é formado pelas poliolefinas aqui descritas.

Esta invenção também engloba um artigo que compreende o polímero produzido com a composição catalisadora desta invenção.

20 Essas e outras características, aspectos, modalidades, e vantagens da presente invenção ficarão evidentes após uma revisão da seguinte descrição detalhada das características apresentadas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

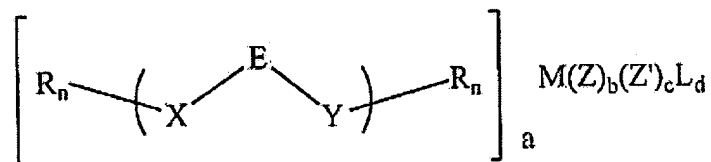
25 A presente invenção fornece novas composições catalisadoras, métodos para a preparação de composições catalisadoras, e métodos para a utilização das composições catalisadoras para a polimerização de olefinas. De acordo com esta invenção, a composição catalisadora compreende
30 pelo menos um composto de metal de transição e um ativador.

O ativador desta invenção é tipicamente um aluminoxano, um composto organo-boro, um composto iônico ionizante, um material de argila, um óxido sólido tratado quimicamente, um óxido sólido tratado quimicamente combinado com um
5 composto organo-alumínio, ou qualquer combinação destes.

De acordo com esta invenção, quando o ativador é uma combinação ou mistura de um óxido sólido tratado quimicamente e um composto organo-alumínio, o óxido sólido foi tratado com um ânion de remoção de elétrons de uma
10 espécie iônica ou molecular, ou de um composto-fonte de qualquer tipo e, opcionalmente, tratado com outro metal além do ânion de remoção de elétrons.

Composição catalisadora – O composto de metal de transição

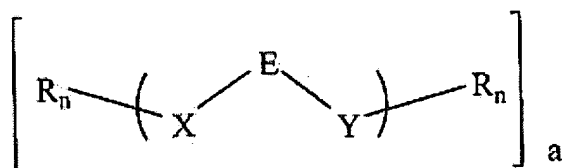
A presente invenção fornece novas composições catalisadoras que compreendem compostos de metal de transição e novos métodos para a polimerização de olefinas. Em um aspecto, esta invenção fornece composições catalisadoras que compreendem um ou mais compostos de metal de transição e um componente ativador. Em um aspecto, o
20 composto de metal de transição desta invenção compreende um composto que possui a seguinte fórmula geral:



25 em que:

M é titânio, zircônio ou háfnio;

o grupo



30

é um grupo aniônico selecionado de ciclodifosfazanos, bis-fenóxidos, N-alcoxi- β -cetoiminatos, bis(fenoxi)diamidas, diamidoaminas, β -Dicetonatos, ciclodisilazanos, anilidoboranos, diamidas, tridentato
 5 diamidas, piridina diamidas, β -dicetiminatos, β -cetoiminatos, amidinatos, salicilaldiminatos, ciclodifosfazanos substituídos, bis-fenóxidos substituídos, N-alcoxi- β -cetoiminatos substituídos, bis(fenoxi)diamidas substituídas, diamidoaminas substituídas, β -Dicetonatos
 10 substituídos, ciclodisilazanos substituídos, anilidoboranos substituídos, diamidas substituídas, tridentato diamidas substituídas, piridina diamidas substituídas, β -dicetiminatos substituídos, β -cetoiminatos substituídos, amidinatos substituídos, salicilaldiminatos substituídos, e
 15 misturas destes;

a é um número inteiro de 1-4;

(Z) e (Z') são independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo
 20 enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico, um grupo carbono, um grupo silício, um grupo germânio, um grupo estanho, um grupo chumbo, um grupo boro, um grupo alumínio, um grupo inorgânico, um grupo organometálico, ou um derivado substituído destes, qualquer
 25 um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; ou um haleto;

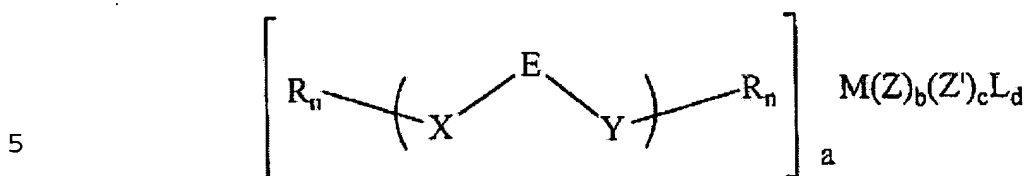
b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2;

L é um ligante doador neutro; e

d é 0, 1 ou 2.

30 Em outro aspecto da invenção, um composto de metal de

transição de fórmula



em que:

M é titânio, zircônio ou háfnio;

X é independentemente nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre;

Y é independentemente nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre;

cada substituinte R_n em X ou Y é independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, ou um derivado substituído destes, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono;

o grupo de ligação divalente, E, um grupo que conecta X e Y, é $P(NR)_2P$, $Ar(R)_wCH_2(R)_wAr$, $Ar(R)_wS(R)_wAr$, $C_2H_4NC(R)CH(R)C$, $Ar(R)_wCH_2N(R)C_2H_4N(R)CH_2Ar(R)_w$, $C_2H_4NHC_2H_4$, $C_2H_4N(R)C_2H_4$, $Si(R)(NR)_2(R)Si$, $C(R^1)C(R^2)C(R^1)$, $B(NR_2)(NR_2)B$, C_3H_6 , $C_2H_4OC_2H_4$, $CH_2(C_5H_3N)CH_2$, $C(R^2)C(R^3)C(R^2)$, $C(R')$ ou $CHAr(R)_w$,

em que R , R^1 , R^2 , R^3 ou R' é independentemente um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, em que Ar é um grupo aromático e $(R)_w$ é independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, ou um derivado

substituído destes, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, e, quando w é de 0-5;

(Z) e (Z') são independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de 5 grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico, um grupo carbono, um grupo silício, um grupo germânio, um grupo estanho, um grupo chumbo, um grupo boro, um grupo alumínio, um grupo inorgânico, um grupo 10 organometálico, ou um derivado substituído destes, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; ou um haleto.

Exemplos de grupos alifáticos, em cada caso, incluem, sem limitação, um grupo alquila, um grupo cicloalquila, um 15 grupo alquenila, um grupo cicloalquenila, um grupo alquinila, um grupo alcadienila, um grupo cíclico, e semelhantes, e inclui todos os análogos substituídos, não substituídos, ramificados e lineares, ou derivados destes, em cada caso tendo de um a cerca de 20 átomos de carbono. 20 Dessa forma, grupos alifáticos incluem, sem limitação, hidrocarbilas, tais como parafinas e alquenilas. Por exemplo, grupos alifáticos aqui usados incluem metil, etil, propil, n-butil, terc-butil, sec-butil, isobutil, amil, isoamil, hexil, ciclohexil, heptil, octil, nonil, decil, 25 dodecil, 2-etilhexil, pentenil, butenil, e semelhantes.

Exemplos de grupos aromáticos, em cada caso, incluem, sem limitação, fenil, naftil, antracenil, e semelhantes, incluindo derivados substituídos destes, tendo, em cada caso, de 6 a cerca de 25 carbonos. Derivados substituídos 30 de compostos aromáticos incluem, sem limitação, tolil,

xilil, mesitil, e semelhantes, incluindo qualquer derivado substituído de heteroátomo destes.

Exemplos de grupos cíclicos, em cada caso, incluem, sem limitação, cicloparafinas, cicloolefinas, 5 cicloacetilenos, arenosa, por exemplo, fenil, grupos bicíclicos, e semelhantes, incluindo derivados substituídos destes, tendo, em cada caso, de cerca de 3 a cerca de 20 átomos de carbono.

Exemplos de haletos, em cada caso, incluem fluoreto, 10 cloreto, brometo e iodeto.

Em cada caso, grupos oxigênio são grupos que contêm oxigênio, exemplos dos quais incluem, sem limitação, grupos alcoxi ou ariloxi (-OR), -OC(O)R, -OC(O)H, -OSiR₃, -OPR₂, -OAlR₂, e semelhantes, incluindo derivados substituídos 15 destes, em que R em cada caso é um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Exemplos de grupos alcoxi ou ariloxi e grupos (-OR) incluem, sem limitação, metóxi, etóxi, propóxi, butóxi, 20 fenóxi, fenóxi substituído, e semelhantes.

Em cada caso, grupos enxofre são grupos que contêm enxofre, exemplos dos quais incluem, sem limitação, -SR, -OSO₂R, -OSO₂OR, -SCN, -SO₂R, e semelhantes, incluindo derivados substituídos destes, em que R em cada caso é um 25 alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Em cada caso, grupos nitrogênio são grupos que contêm nitrogênio, que incluem, sem limitação, -NH₂, -NHR, -NR₂, - 30 NO₂, -N₃, e semelhantes, incluindo derivados substituídos

destes, em que R em cada caso é um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

5 Em cada caso, grupos fósforo são grupos que contêm fósforo, que incluem, sem limitação, $-PH_2$, $-PHR$, $-PR_2$, $-P(O)R_2$, $-P(OR)_2$, $-P(O)(OR)_2$, e semelhantes, incluindo derivados substituídos destes, em que R em cada caso é um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído,
10 aril substituído ou aralquil substituído, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

 Em cada caso, grupos arsênicos são grupos que contêm arsênico, que incluem, sem limitação, $-AsHR$, $-AsR_2$, $-As(O)R_2$, $-As(OR)_2$, $-As(O)(OR)_2$, e semelhantes, incluindo
15 derivados substituídos destes, em que R em cada caso é selecionado de alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

 Em cada caso, grupos carbono são grupos que contêm
20 carbono, que incluem, sem limitação, grupos haleto de alquila que compreendem grupos alquila substituídos com haleto com 1 a cerca de 20 átomos de carbono, grupos aralquila com 1 a cerca de 20 átomos de carbono, $-C(O)H$, $-C(O)R$, $-C(O)OR$, ciano, $-C(NR)H$, $-C(NR)R$, $-C(NR)OR$, e
25 semelhantes, incluindo derivados substituídos destes, em que R em cada caso é um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

 Em cada caso, grupos silício são grupos que contêm
30 silício, que incluem, sem limitação, grupos silila como

grupos alquilsilila, grupos arilsilila, grupos arilalquilsilila, grupos silóxi, e semelhantes, os quais, em cada caso, têm de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Por exemplo, grupos silício incluem grupos trimetilsilila e
5 feniloctilsilila.

Em cada caso, grupos germânio são grupos que contêm germânio, que incluem, sem limitação, grupos germila como grupos alquilgermila, grupos arilgermila, grupos arilalquilgermila, grupos germilóxi, e semelhantes, os
10 quais, em cada caso, têm de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Em cada caso, grupos estanho são grupos que contêm estanho, que incluem, sem limitação, grupos estanil como grupos alquilestanila, grupos arilestanila, grupos
15 arilalquilestanila, grupos estanóxi (ou "estanilóxi"), e semelhantes, os quais, em cada caso, têm de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Em cada caso, grupos chumbo são grupos que contêm chumbo, que incluem, sem limitação, grupos alquil-chumbo, grupos aril-chumbo, grupos arilalquil-chumbo, e
20 semelhantes, os quais, em cada caso, têm de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Em cada caso, grupos boro são grupos que contêm boro, que incluem, sem limitação, $-BR_2$, $-BX_2$, $-BRX$, em que X é um grupo monoaniônico como, por exemplo, haleto, hidreto, alcóxido, alquil tiolato, e semelhantes, e em que R, em
25 cada caso, é um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

30 Em cada caso, grupos alumínio são grupos que contêm

alumínio, que incluem, sem limitação, $-AlR_2$, $-AlX_2$, $-AlRX$, em que X é um grupo monoaniônico como, por exemplo, haleto, hidreto, alcóxido, alquil tiolato, e semelhantes, e em que R em cada caso é um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído, aril substituído ou aralquil substituído, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Exemplos de grupos inorgânicos que podem ser usados como substituintes, em cada caso, incluem, sem limitação, $-SO_2X$, $-OAlX_2$, $-OSiX_3$, $-OPX_2$, $-SX$, $-OSO_2X$, $-AsX_2$, $-As(O)X_2$, $-PX_2$, e semelhantes, em que X é um grupo monoaniônico como, por exemplo, haleto, hidreto, amida, alcóxido, alquil tiolato, e semelhantes, e em que qualquer grupo alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alquila substituído, arila substituído ou aralquila substituído, ou substituinte nessas ligantes, tem de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Exemplos de grupos organometálicos que podem ser usados como substituintes, em cada caso, incluem, sem limitação, grupos organo-boro, grupos organo-alumínio, grupos organo-gálio, grupos organo-silício, grupos organo-germânio, grupos organo-estanho, grupos organo-chumbo, grupos organo-metal de transição, e semelhantes, tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono.

Em um aspecto desta invenção, (Z) e (Z') são selecionados independentemente e incluem, sem limitação, os seguintes grupos e seus derivados substituídos: haletos, alcóxidos que possuem de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, ou hidrocarbilas que possuem de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Em outro aspecto desta invenção, (Z) e (Z') são cloro, bromo, metil, benzil ou trifluormetil sulfonil. Ainda em outro aspecto, (Z) e (Z') são cloro.

Em um aspecto, a é 0, 1, 2, 3 ou 4; b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2, de tal forma que a valência de $a+b+c$ seja igual à valência de M ;

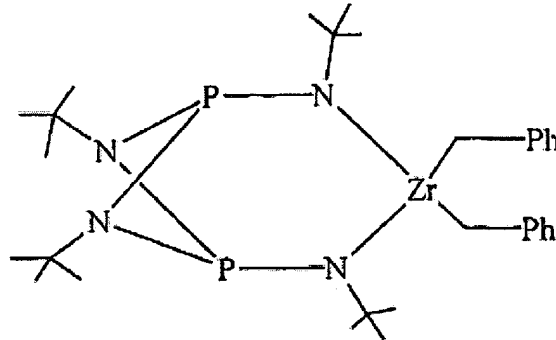
L pode ser qualquer ligante doador neutro que não interfira materialmente com a ativação e atividade de polimerização das composições catalisadoras desta invenção. Tipicamente, o ligante doador L é um éter, furano ou nitrila. O ligante doador neutro L pode ser éter dietílico, tetrahidrofurano ou acetonitrila, principalmente éter dietílico, tetrahidrofurano, e d pode ser 0, 1 ou 2.

Foram relatados vários processos para a preparação de compostos de metal de transição que podem ser empregados nesta invenção. Por exemplo, a síntese de compostos exemplares de metal de transição pode ser encontrada em: Grochall, L., Stahl, L., Staples, R.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1997, 1.465; Okuda, J., Fokken, S., Kang, H., Massa, W., *Chem. Ber.* 1995, 128, 221; van der Linden, A., Schaverien, C.J., Meijboom, N., Ganter, C., Orpen, A.G., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117(11), 3.008; Doherty, S., Errington, R.J., Houssley, N., Ridland, J., Clegg, W., Elsegood, M.R.J., *Organometallics*, 1999, 18(6), 1.018; Tshuva, E.Y., Goldberg, I., Kol, M., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122(43), 10.706; Schrock, R.R., Casado, A.L., Goodman, J.T., Liang, L., Bonitatebus Jr, P.J., Davis, W. M., *Organometallics*, 2000, 19, 5.325; Jensen, M.J., Farmer, K. R., U.S. 6.380.329; e Gibson, V. C., Spitzmesser, S.K., *Chem. Rev.* 2003, 103, 283-315, e referências neles citadas; cujas revelações são aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

Exemplos desses compostos de metal de transição que

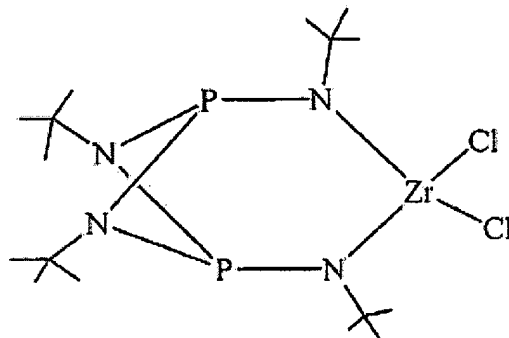
são úteis na presente invenção incluem, sem limitação, os seguintes compostos:

Bis(terc-butilamido)ciclodifosfazano zircônio
dibenzil,



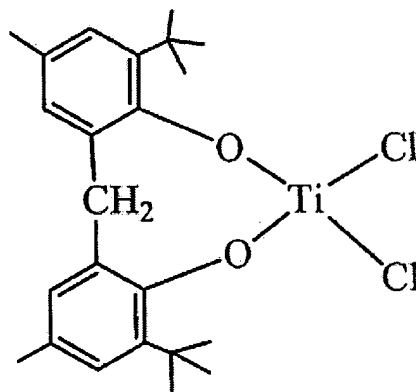
A;

Dicloreto de bis(terc-butilamido)ciclodifosfazano
zircônio,



B;

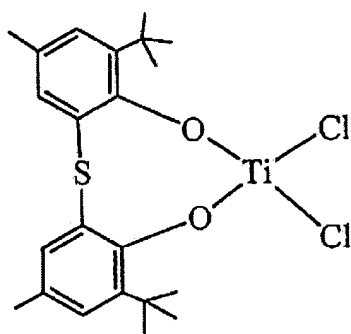
Dicloreto de 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-metilfenoxi)titânio,



C;

Dicloreto de 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenoxi)titânio,

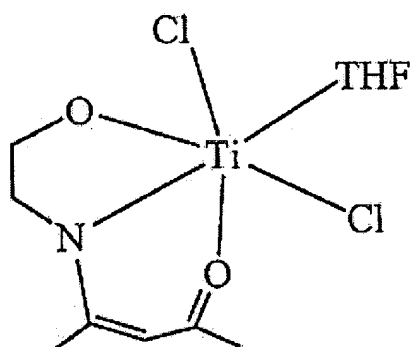
5



D;

10 Dicloreto de N-alcoxi-β-cetoiminato tetrahidrofurano titânio,

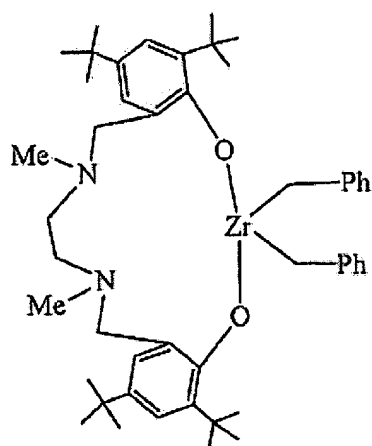
15



E;

20 2,2'-[1,2-etanobis[metilamido-N]metileno]bis[4,6-terc-butilfenoxi]zircônio dibenzil,

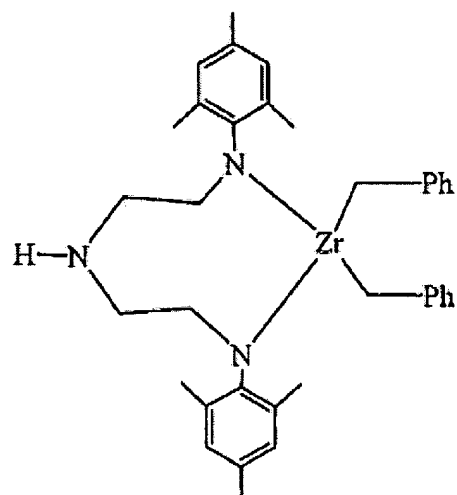
25



30

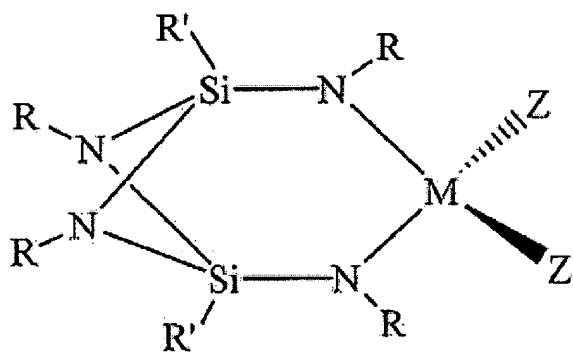
F;

N,N'-[(amino-N)di-2,1-etano]bis[2-N-2,4,6-trimetilfenil amido]zircônio dibenzil,



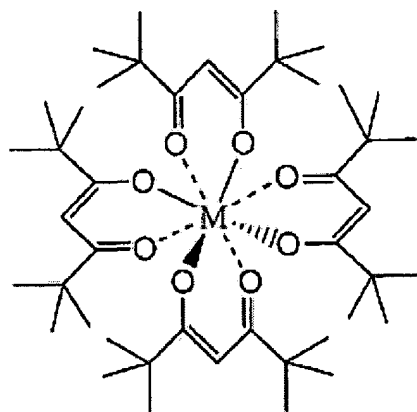
G;

Composto de metal bis(alquilamido)ciclodisilazano,



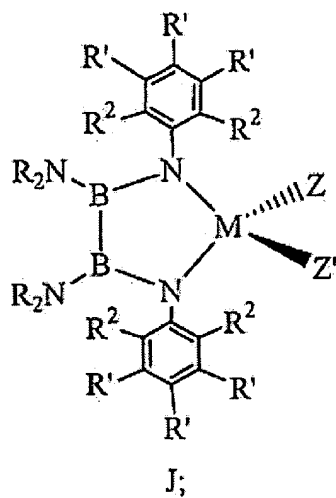
H;

β -Dicetonatos,

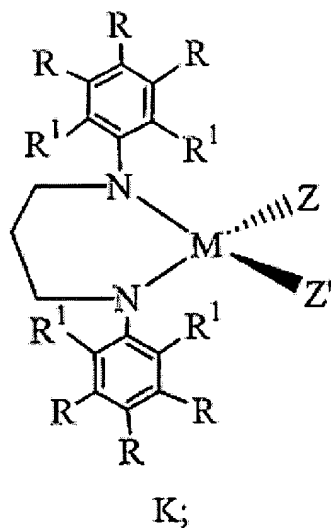


I;

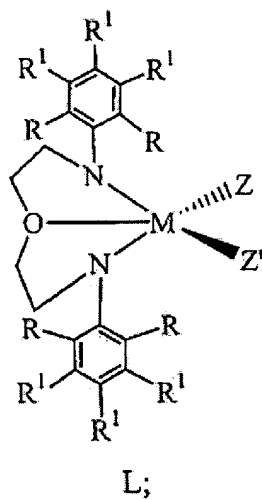
Dialquilanilidoboranos,



Diamidas,

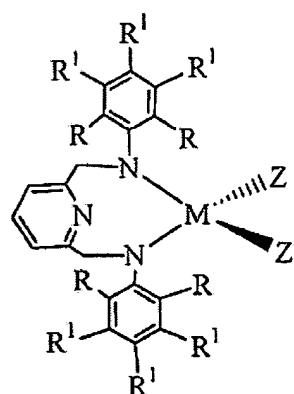


Tridentato diamidas,



Piridina diamidas,

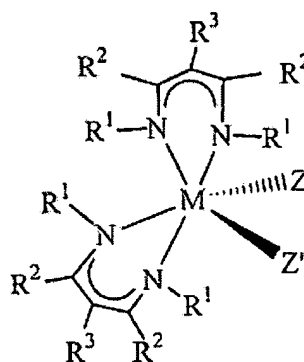
5



M;

β -dicetiminatos,

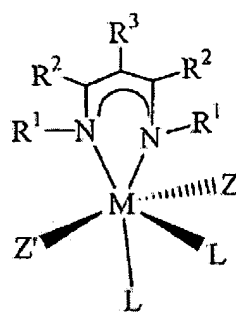
10



N;

Mono β -dicetiminatos,

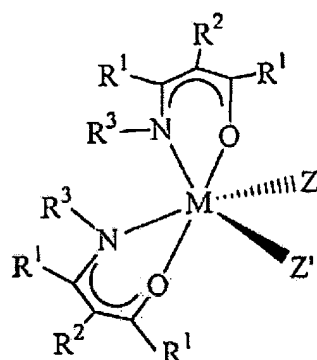
20



O;

β -cetoiminatos,

25

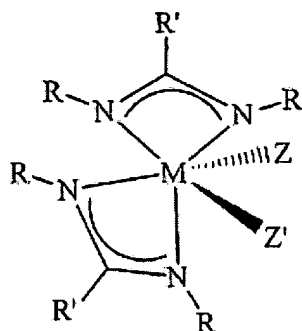


P;

30

Amidinos,

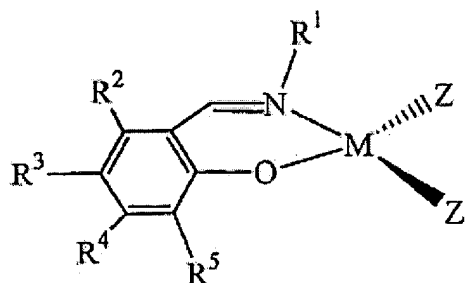
5



Q;

Salicilaldiminatos,

10



15

R;

e semelhantes.

Composição catalisadora - O ativador

Além dos compostos de metal de transição aqui revelados, a composição catalisadora desta invenção ainda
 20 compreende um ativador. Em um aspecto desta invenção, o
 ativador é um aluminoxano, um composto organo-boro, um
 composto iônico ionizante, um material de argila, um óxido
 sólido tratado quimicamente, um óxido sólido tratado
 quimicamente combinado com um composto organo-alumínio, ou
 25 qualquer combinação destes. Em outro aspecto da invenção, o
 material de argila é selecionado de argilas e outros óxidos
 estratificados naturais e sintéticos, uma argila esfoliada,
 uma argila esfoliada gelificada em outra matriz de óxido,
 um mineral silicato estratificado, um mineral silicato não
 30 estratificado, um mineral alumino-silicato estratificado,

um mineral alumino-silicato não estratificado, matrizes de argila co-gelificadas contendo sílica ou outros óxidos, argilas com pilares, zeólitas, minerais de argila, outros minerais estratificados, ou combinações destes, incluindo, sem limitação, minerais estratificados não permutáveis (naturais ou sintéticos) ou compostos feitos desses compostos, independentemente se a estrutura estratificada permanece intacta ou não. O ativador pode ainda compreender uma combinação ou mistura de qualquer um desses ativadores.

10 ***O óxido sólido tratado quimicamente***

Em um aspecto, a presente invenção engloba composições catalisadoras que compreendem um óxido sólido tratado quimicamente que serve como um ativador-suporte ácido, e que é usado tipicamente em combinação com um composto organo-alumínio. Em um aspecto, o óxido sólido tratado quimicamente compreende um óxido sólido tratado com um ânion de remoção de elétrons; em que o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstatos, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos mistos destes, ou misturas destes; e em que o ânion de remoção de elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou qualquer combinação destes.

O óxido sólido tratado quimicamente inclui o produto do contato de pelo menos um composto de óxido sólido e pelo menos uma fonte de ânion de remoção de elétrons. Em um aspecto, o composto de óxido sólido compreende um óxido inorgânico. Não é necessário que o composto de óxido sólido seja calcinado antes do contato com a fonte de ânion de remoção de elétrons. O produto do contato pode ser

calcinado durante ou depois de o composto de óxido sólido entrar em contato com a fonte de ânion de remoção de elétrons. Nesse aspecto, o composto de óxido sólido pode ser calcinado ou não calcinado. Em outro aspecto, o óxido sólido tratado quimicamente pode compreender o produto do contato de pelo menos um composto de óxido sólido calcinado e pelo menos uma fonte de ânion de remoção de elétrons.

O óxido sólido tratado quimicamente exibe acidez aumentada quando comparado com o composto de óxido sólido não tratado correspondente. O óxido sólido tratado quimicamente também funciona como um ativador de catalisador quando comparado com o óxido sólido não tratado correspondente. Sem se prender a uma teoria, acredita-se que o óxido sólido tratado quimicamente possa funcionar como um composto ionizante de óxido sólido por extrair completa ou parcialmente um ligante aniônico do composto de metal de transição. No entanto, o óxido sólido tratado quimicamente é um ativador, independentemente de o fato de ionizar o composto de metal de transição, remover um ligante aniônico para formar um par iônico, enfraquecer a ligação metal-ligante no composto de metal de transição, simplesmente coordenar um ligante aniônico quando ele entra em contato com o óxido sólido tratado quimicamente, ou qualquer outro mecanismo pelo qual a ativação possa ocorrer. Embora o óxido sólido tratado quimicamente ative o composto de metal de transição na ausência de co-catalisadores, não é necessário eliminar co-catalisadores da composição catalisadora. A função de ativação do óxido sólido tratado quimicamente é evidente na atividade aumentada da composição catalisadora como um todo, quando

comparada com uma composição catalisadora contendo o óxido sólido não tratado correspondente. No entanto, acredita-se que o óxido sólido tratado quimicamente funcione como um ativador, mesmo na ausência de composto organo-alumínio, aluminóxanos, compostos organo-boro, ou compostos iônicos ionizantes.

Em um aspecto, o óxido sólido tratado quimicamente desta invenção compreende um material de óxido inorgânico sólido, um material de óxido misto, ou uma combinação de materiais de óxido inorgânico, que é tratado quimicamente, com um componente de remoção de elétrons e, opcionalmente, tratado com um metal. Dessa forma, o óxido sólido desta invenção engloba materiais de óxido, tais como alumina, compostos de "óxido misto" destes, tais como sílica-alumina, e combinações e misturas destes. Os compostos de óxido misto como, por exemplo, sílica-alumina, são fases químicas únicas com mais de um metal combinado com oxigênio para formar um composto de óxido sólido, e são englobados por esta invenção.

Em um aspecto desta invenção, o óxido sólido tratado quimicamente ainda compreende um metal ou íon metálico selecionado de zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, ou qualquer combinação destes. Exemplos de óxidos sólidos tratados quimicamente que ainda compreendem um metal ou íon metálico incluem, sem limitação, alumina cloretada impregnada com zinco, alumina fluoretada impregnada com zinco, sílica-alumina cloretada impregnada com zinco, sílica-alumina fluoretada impregnada com zinco, alumina sulfatada impregnada com zinco, ou qualquer combinação destes.

Em outro aspecto, o óxido sólido tratado quimicamente desta invenção compreende um óxido sólido de porosidade relativamente elevada, que exhibe comportamento de ácido de Lewis ou de ácido de Brønsted. O óxido sólido é tratado quimicamente com um componente de remoção de elétrons, tipicamente um ânion de remoção de elétrons, para formar um óxido sólido tratado quimicamente. Embora sem se prender a uma teoria, acredita-se que o tratamento do óxido inorgânico com um componente de remoção de elétrons aumente ou intensifique a acidez do óxido. Dessa forma, o óxido sólido tratado quimicamente exhibe acidez de Lewis ou de Brønsted, que é tipicamente maior do que a acidez de Lewis ou de Brønsted do óxido sólido não tratado. Um método para quantificar a acidez dos materiais de óxido sólido tratado e não tratado quimicamente é comparando-se as atividades de polimerização dos óxidos tratados e não tratados sob reações catalisadas ácidas.

Em um aspecto, o óxido sólido tratado quimicamente compreende um óxido inorgânico sólido que compreende oxigênio e pelo menos um elemento selecionado do Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15 da tabela periódica, ou que compreende oxigênio e pelo menos um elemento selecionado dos elementos lantanídeos ou actinídeos (Veja: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11^a Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo; C.A.; e Bochmann; M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^a Ed., Wiley Interscience, 1999). Normalmente, o óxido inorgânico compreende oxigênio e pelo menos um elemento selecionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn

ou Zr.

Exemplos adequados de materiais ou compostos de óxido sólido que podem ser usados no óxido sólido tratado quimicamente da presente invenção incluem, sem limitação, 5 Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , e semelhantes, incluindo óxidos mistos destes, e combinações destes. Exemplos de óxidos mistos que podem ser usados no óxido sólido tratado 10 quimicamente da presente invenção incluem, sem limitação, sílica-alumina, sílica-titânia, sílica-zircônia, zeólitas, argilas, alumina-titânia, alumina-zircônia, fosfato de alumínio, heteropolitungstos, e semelhantes.

Em um aspecto desta invenção, o material de óxido 15 sólido é tratado quimicamente colocando-o em contato com pelo menos um componente de remoção de elétrons, tipicamente uma fonte de ânion de remoção de elétrons. Além disso, o material de óxido sólido é opcionalmente tratado quimicamente com um íon metálico, e depois calcinado para 20 formar um óxido sólido tratado quimicamente contendo metal ou impregnado com metal. Alternativamente, um material de óxido sólido e uma fonte de ânion de remoção de elétrons são colocados em contato e calcinados simultaneamente. O método pelo qual o óxido é colocado em contato com um 25 componente de remoção de elétrons, tipicamente um sal ou um ácido de um ânion de remoção de elétrons, inclui, sem limitação, gelificação, co-gelificação, impregnação de um composto em outro, e semelhantes. Tipicamente, após qualquer método de contato, a mistura contatada de composto 30 de óxido, ânion de remoção de elétrons e, opcionalmente, o

ion metálico, é calcinada.

O componente de remoção de elétrons usado para tratar o óxido é qualquer componente que aumente a acidez de Lewis ou de Brønsted do óxido sólido mediante o tratamento. Em um aspecto, o componente de remoção de elétrons é um ânion de remoção de elétrons derivado de um sal, um ácido ou outro composto, por exemplo, um composto orgânico volátil que possa servir como fonte ou precursor para aquele ânion. Exemplos de ânions de remoção de elétrons incluem, sem limitação, sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fluoro sulfato, fluorborato, fosfato, fluorfosfato, trifluoracetato, triflato, fluorzirconato, fluortitanato, trifluoracetato, triflato, e semelhantes, incluindo misturas e combinações destes. Além disso, outros compostos iônicos ou não iônicos que servem como fontes para esses ânions de remoção de elétrons também podem ser empregados na presente invenção.

Quando o componente de remoção de elétrons compreende um sal de um ânion de remoção de elétrons, o contra-íon ou cátion daquele sal pode ser qualquer cátion que permita ao sal reverter ou decompor de volta ao ácido durante a calcinação. Fatores que determinam a adequabilidade do sal específico para servir como fonte para o ânion de remoção de elétrons incluem, sem limitação, a solubilidade do sal no solvente desejado, a ausência de reatividade adversa do cátion, efeitos de pareamento iônico entre o cátion e o ânion, as propriedades higroscópicas transmitidas ao sal pelo cátion, e semelhantes, e a estabilidade térmica do ânion. Exemplos de cátions adequados no sal do ânion de remoção de elétrons incluem, sem limitação, amônio,

trialquil amônio, tetraalquil amônio, tetraalquil fosfônio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, e semelhantes.

Além disso, combinações de um ou mais ânions de remoção de elétrons diferentes, em proporções variáveis, 5 podem ser usadas para ajustar a acidez específica do ativador-suporte no nível desejado. Combinações de componentes de remoção de elétrons podem ser colocadas em contato com o material de óxido simultânea ou individualmente, e qualquer ordem que gere a acidez 10 desejada do ativador-suporte.

Após o óxido sólido ter sido tratado e seco, ele é subsequenteiramente calcinado. A calcinação do óxido sólido tratado é geralmente realizada em uma atmosfera ambiente, tipicamente em uma atmosfera ambiente seca, em uma 15 temperatura de cerca de 200°C a cerca de 900°C, e por um tempo de cerca de 1 minuto a cerca de 100 horas. Em outro aspecto, a calcinação é realizada em uma temperatura de cerca de 300°C a cerca de 800°C e, em outro aspecto, a calcinação é realizada em uma temperatura de cerca de 400°C 20 a cerca de 700°C. Ainda em outro aspecto, a calcinação é realizada em cerca de 1 hora a cerca de 50 horas e, em outro aspecto, a calcinação é realizada em cerca de 3 horas a cerca de 20 horas. Ainda em outro aspecto, quando o óxido sólido tratado é sílica-alumina fluoretada, a calcinação 25 pode ser realizada em cerca de 1 a cerca de 10 horas em uma temperatura de cerca de 350°C a cerca de 550°C.

Além disso, qualquer tipo de atmosfera ambiente adequada pode ser usado durante a calcinação. Geralmente, a calcinação é realizada em uma atmosfera oxidante, por 30 exemplo, ar. Alternativamente, pode ser usada uma atmosfera

inerte, por exemplo, nitrogênio ou argônio, ou uma atmosfera redutora, por exemplo, hidrogênio ou monóxido de carbono monóxido.

Em outro aspecto da invenção, o componente de óxido sólido usado para a preparação do óxido sólido tratado quimicamente tem um volume de poro maior do que cerca de $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Em outro aspecto, o componente de óxido sólido tem um volume de poro maior do que cerca de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ e, ainda em outro aspecto, maior do que cerca de $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ainda em outro aspecto, o componente de óxido sólido tem uma área de superfície de cerca de 100 a cerca de 1.000 m^2/g . Em outro aspecto, o componente de óxido sólido tem uma área de superfície de cerca de 200 a cerca de 800 m^2/g e, ainda em outro aspecto, de cerca de 250 a cerca de 600 m^2/g .

O material de óxido sólido pode ser tratado com uma fonte de íon haleto ou íon sulfato, ou uma combinação de ânions e, opcionalmente, tratado com um íon metálico, e depois calcinado para fornecer o ativador-suporte na forma de um sólido particulado. Dessa forma, o componente de óxido sólido tratado é geralmente um componente de óxido sólido haletado ou sulfatado, um componente de óxido sólido contendo metal haletado ou sulfatado, ou uma combinação destes. Em um aspecto desta invenção, o ativador-suporte de óxido sólido tratado é uma alumina tratada, sílica-alumina tratada, ou misturas destas. Em outro aspecto, a alumina tratada é alumina cloretada, alumina brometada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, alumina cloretada ou sílica-alumina ou sílica-zircônia, sílica-alumina brometada, ou misturas destas, cada um opcionalmente tendo

sido tratado com um íon metálico. Ainda em outro aspecto, o óxido metálico tratado é alumina cloretada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, ou misturas destas, cada uma opcionalmente tendo sido tratada com um íon metálico.

Em um aspecto desta invenção, o ativador-suporte de óxido tratado compreende um óxido sólido fluoretado na forma de um sólido particulado; dessa forma, uma fonte de íon fluoreto é adicionada ao óxido por tratamento com um agente de fluoretação. Ainda em outro aspecto, o íon fluoreto pode ser adicionado ao óxido por formação de uma mistura semilíquida do óxido em um solvente adequado como, por exemplo, álcool ou água, incluindo, sem limitação, os alcoóis de um a três carbonos por causa de sua volatilidade e baixa tensão de superfície. Exemplos de agentes de fluoretação que podem ser usados nesta invenção incluem, sem limitação, ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônio (NH_4F), bifluoreto de amônio (NH_4HF_2), tetrafluorborato de amônio (NH_4BF_4), silicofluoreto de amônio (hexafluorsilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorfosfato de amônio (NH_4PF_6), análogos destes, e combinações destes. Por exemplo, bifluoreto de amônio - NH_4HF_2 - pode ser usado como o agente de fluoretação, em função de sua facilidade de uso e pronta disponibilidade.

Em outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido pode ser tratado com um agente de fluoretação durante a etapa de calcinação. Qualquer agente de fluoretação capaz de entrar em contato profundamente com o óxido sólido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Por exemplo, além daqueles agentes de fluoretação descritos previamente,

podem ser usados agentes de fluoretação orgânicos voláteis. Exemplos de agentes de fluoretação orgânicos voláteis úteis nesse aspecto da invenção incluem, sem limitação, fréons, perfluorhexano, perfluorbenzeno, fluormetano, trifluoretanol, e combinações destes. Fluoreto de hidrogênio gasoso ou o próprio flúor também pode ser usado quando o óxido sólido for fluoretado durante a calcinação. Um método conveniente de colocar em contato o óxido sólido com o agente de fluoretação é vaporizar um agente de fluoretação em um jato de gás usado para fluidificar o óxido sólido durante a calcinação.

Da mesma forma, em outro aspecto desta invenção, o óxido sólido tratado quimicamente compreende um óxido sólido cloretado na forma de um sólido particulado; dessa forma, é adicionada uma fonte de íon cloreto ao óxido por tratamento com um agente de cloretação. O íon cloreto pode ser adicionado ao óxido formando-se uma mistura semilíquida do óxido em um solvente adequado. Em outro aspecto da presente invenção, o óxido sólido pode ser tratado com um agente de cloretação durante a etapa de calcinação. Qualquer agente de cloretação capaz de servir como uma fonte de cloreto e entrar em contato profundamente com o óxido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Por exemplo, agentes de cloretação orgânicos voláteis podem ser usados. Exemplos de agentes de cloretação orgânicos voláteis úteis nesse aspecto da invenção incluem, sem limitação, certos fréons, perclorobenzeno, clorometano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, e combinações destes. Cloreto de hidrogênio gasoso ou o próprio cloro também pode ser usado com o óxido sólido

durante a calcinação. Um método conveniente de colocar em contato o óxido com o agente de cloretação é vaporizar um agente de cloretação em um jato de gás usado para fluidificar o óxido sólido durante a calcinação.

5 Em um aspecto, a quantidade de íon fluoreto ou cloreto presente antes da calcinação do óxido sólido é geralmente de cerca de 2 a cerca de 50% por peso, em que os percentuais de peso se baseiam no peso do óxido sólido, por exemplo, sílica-alumina, antes da calcinação. Em outro
10 aspecto, a quantidade de íon fluoreto ou cloreto presente antes da calcinação do óxido sólido é de cerca de 3 a cerca de 25% por peso e, em outro aspecto, de cerca de 4 a cerca de 20% por peso. Caso seja adicionado o íon fluoreto ou cloreto durante a calcinação, por exemplo, quando calcinado
15 na presença de CCl_4 , não há tipicamente nenhum íon fluoreto ou cloreto no óxido sólido antes da calcinação. Depois da impregnação com haleto, o óxido haletado pode ser seco por qualquer método conhecido na técnica incluindo, sem limitação, filtração por sucção, seguida por evaporação,
20 secagem sob vácuo, liofilização, e semelhantes, embora também seja possível iniciar a etapa de calcinação imediatamente sem secar o óxido sólido impregnado.

 A sílica-alumina usada para preparar a sílica-alumina tratada pode ter um volume de poro maior do que cerca de
25 0,5 cm^3/g . Em um aspecto, o volume de poro pode ser maior do que cerca de 0,8 cm^3/g e, em outro aspecto, o volume de poro pode ser maior do que cerca de 1,0 cm^3/g . Além disso, a sílica-alumina pode ter uma área de superfície maior do que cerca de 100 m^2/g . Em um aspecto, a área de superfície
30 é maior do que cerca de 250 m^2/g e, em outro aspecto, a

área de superfície pode ser maior do que cerca de 350 m²/g. Geralmente, a sílica-alumina desta invenção tem um teor de alumina de cerca de 5 a cerca de 95%. Em um aspecto, o teor de alumina pode ser de cerca de 5 a cerca de 50% e, em
5 outro aspecto, o teor de alumina pode ser de cerca de 8% a cerca de 30% de alumina por peso.

O óxido sólido sulfatado compreende sulfato e um componente de óxido sólido como, por exemplo, alumina ou sílica-alumina, na forma de um sólido particulado.
10 Opcionalmente, o óxido sulfatado é ainda tratado com um íon metálico, de tal forma que o óxido sulfatado calcinado compreende um metal. Em um aspecto, o óxido sólido sulfatado compreende sulfato e alumina. Em um aspecto desta invenção, a alumina sulfatada é formada por um processo em
15 que a alumina é tratada com uma fonte de sulfato, por exemplo, sem limitação, ácido sulfúrico ou sulfato de amônio.

Além de ser tratado com um componente de remoção de elétrons como, por exemplo, íon haleto ou sulfato, o óxido
20 inorgânico sólido desta invenção pode opcionalmente ser tratado com uma fonte de metal, incluindo sais metálicos ou compostos contendo metal. Em um aspecto da invenção, esses compostos podem ser adicionados ou impregnados no óxido sólido na forma de solução, e subsequente-mente convertidos
25 no metal suportado mediante calcinação. Conseqüentemente, o óxido inorgânico sólido pode ainda compreender um metal selecionado de zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, ou uma combinação destes. Por exemplo, zinco pode ser usado para impregnar o óxido
30 sólido, pois ele fornece boa atividade catalisadora e baixo

custo. O óxido sólido pode ser tratado com sais metálicos ou compostos contendo metal antes, depois ou ao mesmo tempo em que o óxido sólido é tratado com o ânion de remoção de elétrons.

5 Além disso, qualquer método de impregnação do material de óxido sólido com um metal pode ser usado. O método pelo qual o óxido é colocado em contato com uma fonte de metal, tipicamente um sal ou composto contendo metal, inclui, sem limitação, gelificação, co-gelificação, impregnação de um
10 composto sobre outro, e semelhantes. Após qualquer método de contato, a mistura contatada de composto de óxido, ânion de remoção de elétrons e o íon metálico é tipicamente calcinada. Alternativamente, um material de óxido sólido, uma fonte de ânion de remoção de elétrons e o sal de metal
15 ou composto contendo metal são colocados em contato e calcinados simultaneamente.

Um aspecto desta invenção engloba um processo para a produção de uma composição catalisadora que compreende o contato de um complexo de metal de transição dialquil e uma
20 alumina sulfatada para produzir a primeira composição catalisadora.

Outro aspecto desta invenção engloba um processo para a produção de uma composição catalisadora que compreende o contato do complexo de metal de transição, uma alumina
25 cloretada, ou uma sílica-alumina fluoretada e um composto organo-alumínio selecionado de triisobutil alumínio ou trietilalumínio para produzir a primeira composição catalisadora.

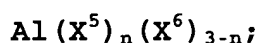
A preparação dos ativadores de óxido sólido tratado é
30 descrita nas Patentes U.S. números 6.107.230, 6.165.929,

6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.391.816, e 6.395.666, 6.524.987, 6.531.550, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.667.274, 6.750.302 e 6.833.338; cada uma das quais é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

5 *O composto organo-alumínio*

Em um aspecto, quando o ativador da presente invenção compreende um óxido inorgânico tratado, ele pode ser usado em combinação com um composto organo-alumínio. Dessa forma, a presente invenção compreende um método para a preparação
 10 de um catalisador que compreende o contato do composto de metal de transição e um óxido inorgânico tratado com pelo menos um composto organo-alumínio. Um aspecto desta invenção envolve o uso de algum composto organo-alumínio para fazer um pré-contato com outros componentes
 15 catalisadores, antes de introduzir o catalisador no reator de polimerização, e o saldo do composto organo-alumínio a ser introduzido diretamente no reator de polimerização. Não é necessário que o composto organo-alumínio usado na etapa de pré-contato opcional com os outros componentes
 20 catalisadores seja o mesmo que o composto organo-alumínio introduzido diretamente no reator de polimerização.

Compostos organo-alumínio que podem ser usados juntamente com o óxido sólido tratado para formar o ativador para um composto de metal de transição incluem,
 25 sem limitação, compostos que possuem a seguinte fórmula geral:



em que (X^5) é um hidrocarbíl que possui de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; (X^6) é um alcóxido ou arilóxido,
 30 qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de

carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive.

Em um aspecto desta invenção, (X^5) é um alquil que possui de 2 a cerca de 10 átomos de carbono. Em outro
5 aspecto, (X^5) é etil, propil, *n*-butil, *sec*-butil, isobutil, hexil, e semelhantes.

Em outro aspecto, (X^6) é um alcóxido ou arilóxido, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, haleto ou hidreto. Ainda em outro aspecto, (X^6) é
10 independentemente flúor ou cloro.

Na fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$, n é um número de 1 a 3, inclusive. Em um aspecto desta invenção, n é 3. O valor de n não se restringe a ser um número inteiro, portanto, essa fórmula inclui compostos sesquihaleto.

15 Geralmente, exemplos de compostos organo-alumínio que podem ser usados nesta invenção incluem, sem limitação, compostos de trialquilalumínio, compostos de haleto de dialquilalumínio, compostos de dihaleto de alquilalumínio, compostos de sesquihaleto de alquilalumínio, e combinações
20 destes. Exemplos específicos de compostos organo-alumínio que podem ser usados nesta invenção na pré-mistura contatada com o composto organo-metal e um monômero de olefina ou acetileno incluem, sem limitação, trimetilalumínio (TMA); trietilalumínio (TEA);
25 tripropilalumínio; dietil alumínio etóxido; tributilalumínio; hidreto de diisobutilalumínio; triisobutilalumínio (TIBAL); e cloreto de dietilalumínio.

Um aspecto desta invenção envolve o uso opcional de um pouco ou todo o composto organo-alumínio para fazer um pré-
30 contato com outros componentes catalisadores, antes de

introduzir o catalisador no reator de polimerização. O saldo do composto organo-alumínio pode ser introduzido diretamente no reator de polimerização. As quantidades de composto organo-alumínio aqui apresentadas incluem a quantidade total de composto organo-alumínio usada em uma etapa de pré-contato opcional, e qualquer composto organo-alumínio adicional acrescentado em uma etapa diferente. Em um aspecto, trietilalumínio (TEA) e triisobutilalumínio (TIBAL) podem ser usados nesse aspecto desta invenção.

10 **O ativador de aluminóxano**

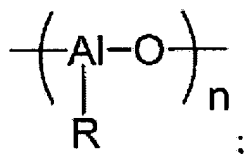
A presente invenção fornece composições catalisadoras que compreendem um ou mais compostos de metal de transição, e um componente ativador. Em um aspecto, o ativador desta invenção compreende pelo menos um ativador de aluminóxano.

15 Aluminóxanos também são denominados poli(óxidos de hidrocarbílio alumínio). Nesse aspecto, o composto de metal de transição pode ser colocado em contato com o aluminóxano em um solvente de composto de hidrocarboneto saturado, embora qualquer solvente que seja substancialmente inerte aos reagentes, intermediários e produtos da etapa de 20 ativação possa ser usado. Dessa forma, em um aspecto, as composições catalisadoras da presente invenção compreendem a composição que resulta da reação de pelo menos um co-catalisador de aluminóxano com pelo menos um composto de 25 metal de transição. A composição catalisadora assim formada pode ser coletada por métodos conhecidos por aqueles habilitados na técnica, incluindo, sem limitação, filtração, ou a composição catalisadora pode ser introduzida no reator de polimerização sem ser isolada.

30 O composto de aluminóxano desta invenção pode ser um

composto de alumínio oligomérico, em que o composto de aluminoxano pode compreender estruturas lineares, cíclicas, ou estruturas em gaiola, ou qualquer mistura destas. Compostos cíclicos de aluminoxano que possuem a fórmula:

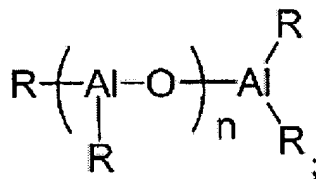
5



em que

R é um alquil linear ou ramificado que possui de 1 a 10 átomos de carbono, e n é um número inteiro de 3 a cerca de 10, são englobados por esta invenção. A porção (AlRO)_n aqui mostrada também constitui a unidade de repetição em um aluminoxano linear. Dessa forma, aluminoxanos lineares que possuem a fórmula:

15



em que

R é um alquil linear ou ramificado que possui de 1 a 20 átomos de carbono, e n é um número inteiro de 1 a cerca de 50, também são englobados por esta invenção.

Além disso, aluminoxanos também podem ter estruturas em gaiola da fórmula $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$ em que m é 3 ou 4 e α é $= n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$; em que $n_{\text{Al}(3)}$ é o número de três átomos de alumínio coordenados, $n_{\text{O}(2)}$ é o número de dois átomos de oxigênio coordenados, $n_{\text{O}(4)}$ é o número de 4 átomos de oxigênio coordenados, R^t representa um grupo alquila terminal e R^b representa um grupo alquila em ponte; em que R é um alquil linear ou ramificado que possui de 1 a 10 átomos de carbono.

Em outro aspecto desta invenção, os aluminoxanos que podem ser usados como um ativador nesta invenção podem ser qualquer combinação dos compostos de aluminoxano e estruturas aqui apresentados.

5 Dessa forma, aluminoxanos que podem ser usados como ativadores nesta invenção são geralmente representados por fórmulas como $(R-Al-O)_n$, $R(R-Al-O)_nAlR_2$, e semelhantes, em que o grupo R é tipicamente um C_1-C_5 alquil linear ou ramificado como, por exemplo, metil, etil, propil, butil, 10 pentil ou hexil, em que n tipicamente representa um número inteiro de 1 a cerca de 50. Em uma modalidade, os compostos de aluminoxano desta invenção incluem, sem limitação, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, isopropilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t- 15 butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, iso-pentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, ou combinações destes.

Embora organo-aluminoxanos com diferentes tipos de 20 grupos R sejam englobados pela presente invenção, metilaluminoxano (MAO), etil aluminoxano e isobutil aluminoxano são ativadores típicos usados nas composições catalisadoras desta invenção. Esses aluminoxanos são preparados a partir de trimetilalumínio, trietilalumínio, ou 25 triisobutilalumínio, respectivamente, e são algumas vezes denominados poli(óxido de metil alumínio), poli(óxido de etil alumínio) e poli(óxido de isobutil alumínio), respectivamente. Também está incluído no escopo da invenção o uso de um aluminoxano em combinação com um 30 trialquilalumínio, como revelado na Patente U.S. N°

4.794.096, que é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

A presente invenção contempla muitos valores de n nas fórmulas de aluminóxano $(R-Al-O)_n$ e $R(R-Al-O)_nAlR_2$ e, de preferência, n é pelo menos cerca de 3. No entanto, dependendo de como o organo-aluminóxano é preparado, estocado e usado, o valor de n pode ser variável dentro de uma única amostra de aluminóxano, e uma combinação como essa de organo-aluminóxanos está incluída nos métodos e composições da presente invenção.

Geralmente, qualquer quantidade do aluminóxano capaz de ativar o composto de metal de transição pode ser utilizada nesta invenção. Na preparação da composição catalisadora desta invenção, a proporção molar do alumínio no aluminóxano em relação ao composto de metal de transição na composição é normalmente de cerca de 1:1 a cerca de 100.000:1. Em um aspecto, a proporção molar do alumínio no aluminóxano em relação ao composto de metal de transição na composição é de cerca de 5:1 a cerca de 15.000:1. Em outro aspecto, a proporção molar do alumínio no aluminóxano em relação ao composto de metal de transição na composição é normalmente de cerca de 5:1 a cerca de 15.000:1. Ainda em outro aspecto, a quantidade de aluminóxano adicionada a uma zona de polimerização é de cerca de 0,01 mg/l a cerca de 1.000 mg/l e, em outro aspecto, de cerca de 0,1 mg/l a cerca de 100 mg/l. Ainda em outro aspecto desta invenção, a quantidade de aluminóxano usada pode ser de cerca de 1 mg/l a cerca de 50 mg/l.

Organo-aluminóxanos podem ser preparados por vários procedimentos que são bem conhecidos na técnica. Exemplos

de preparações de organo-aluminoxano são revelados nas Patentes U.S. N^{os} 3.242.099 e 4.808.561, cada uma das quais é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Um exemplo de como um aluminoxano pode ser preparado será
5 apresentado a seguir. Água, dissolvida em um solvente orgânico inerte, pode ser reagida com um composto alquil-alumínio como, por exemplo, AlR_3 , para formar o composto organo-aluminoxano desejado. Embora sem se prender a essa teoria, acredita-se que esse método sintético possa gerar
10 uma mistura de espécies aluminoxano $(R-Al-O)_n$ tanto lineares quanto cíclicas, ambas englobadas por esta invenção. Alternativamente, organo-aluminoxanos podem ser preparados reagindo-se um composto alquil-alumínio como, por exemplo, AlR_3 , com um sal hidratado, como sulfato de
15 cobre hidratado, em um solvente orgânico inerte.

O ativador de aluminoxano pode ser suportado ou não suportado na presente invenção. Caso seja suportado, geralmente o suporte compreende um óxido inorgânico como, por exemplo, sílica, um composto aluminato, ou combinações
20 destes. O uso de um ativador suportado pode resultar em uma composição catalisadora heterogênea, e um ativador não suportado pode resultar em uma composição catalisadora homogênea, e a presente invenção engloba catalisadores tanto heterogêneos quanto homogêneos.

25 ***Os ativadores de organo-boro***

De acordo com esta invenção, a composição catalisadora compreende pelo menos um composto de metal de transição e um ativador. Em um aspecto desta invenção, o ativador compreende um composto organo-boro. Em um aspecto, o
30 composto organo-boro compreende compostos neutros de boro,

saís de borato, ou combinações destes. Por exemplo, os compostos organo-boro desta invenção podem compreender um composto flúor-organo boro, um composto flúor-organo borato, ou uma combinação destes. Qualquer composto flúor-organo boro ou flúor-organo borato conhecido na técnica pode ser utilizado. O termo "compostos flúor-organo boro" tem o seu significado habitual para se referir aos compostos neutros da forma BY_3 . O termo "composto flúor-organo borato" também tem o seu significado habitual para se referir aos saís monoaniônicos de um composto flúor-organo boro da forma $[cátion]^+[BY_4]^-$, em que Y representa um grupo orgânico fluorado. Por conveniência, compostos flúor-organo boro e flúor-organo borato são tipicamente denominados coletivamente compostos organo-boro, ou por um dos nomes, caso o contexto exija.

Exemplos de compostos flúor-organo borato que podem ser usados como co-catalisadores na presente invenção incluem, sem limitação, aril boratos fluorados, tais como, *N,N*-dimetilanilínio tetrakis(pentafluorfenil)borato, tetrakis(pentafluorfenil)borato de trifenilcarbênio, tetrakis(pentafluorfenil)borato de lítio, *N,N*-dimetilanilínio tetrakis[3,5-bis(trifluormetil)fenil]borato, tetrakis[3,5-bis(trifluormetil)fenil]borato de trifenilcarbênio, e semelhantes, incluindo misturas destes. Exemplos de compostos flúor-organo boro que podem ser usados como co-catalisadores na presente invenção incluem, sem limitação, tris(pentafluorfenil)boro, tris[3,5-bis(trifluormetil)fenil]boro, e semelhantes, incluindo misturas destes.

Embora sem se fixar à teoria seguinte, acredita-se que esses exemplos de compostos flúor-organo borato e flúor-organo boro, e compostos relacionados, formem ânions "coordenados fracamente" quando combinados com compostos organometálicos, como revelado na Patente U.S. 5.919.983, que é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Geralmente, qualquer quantidade de composto organo-boro pode ser utilizada nesta invenção. Em um aspecto, a proporção molar do composto organo-boro em relação ao composto de metal de transição na composição é de cerca de 0,1:1 a cerca de 10:1. Em outro aspecto, a quantidade do composto flúor-organo boro ou flúor-organo borato usada como um co-catalisador ou ativador para o composto de metal de transição está na faixa de cerca de 0,5 mol a cerca de 10 moles de composto boro por mol do composto de metal de transição. Em um aspecto, a quantidade de composto flúor-organo boro ou flúor-organo borato usada como um co-catalisador ou ativador para o composto de metal de transição está na faixa de cerca de 0,8 mol a cerca de 5 moles de composto boro por mol do composto de metal de transição.

Da mesma forma que o ativador de aluminoxano, os ativadores de flúor-organo boro ou flúor-organo borato podem ser suportados ou não suportados na presente invenção. Caso sejam suportados, geralmente o suporte compreende um óxido inorgânico como, por exemplo, sílica, um composto aluminato, ou combinações destes. O uso de um ativador suportado pode resultar em uma composição catalisadora heterogênea, e um ativador não suportado pode resultar em uma composição catalisadora homogênea, e a

presente invenção engloba catalisadores tanto heterogêneos quanto homogêneos.

O composto iônico ionizante

De acordo com esta invenção, a composição catalisadora
5 compreende pelo menos um composto de metal de transição e um ativador. Em um aspecto desta invenção, o ativador compreende pelo menos um composto iônico ionizante. Exemplos de composto iônico ionizante são revelados nas Patentes U.S. N^{os} 5.576.259 e 5.807.938, cada uma das quais
10 é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Um composto iônico ionizante é um composto iônico que pode funcionar para ativar ou intensificar a atividade da composição catalisadora. Embora sem se prender a uma teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante possa
15 ser capaz de reagir com o composto de metal de transição e converter o composto de metal de transição em um composto catiônico de metal de transição. Novamente, embora sem se fixar a uma teoria, acredita-se que o composto iônico ionizante possa funcionar como um composto ionizante ao
20 extrair completa ou parcialmente um ligante aniônico, possivelmente um ligante como (Z) ou (Z'), do composto de metal de transição. No entanto, o composto iônico ionizante é um ativador, independentemente se ele ioniza o composto de metal de transição, remove um ligante (Z) ou (Z') de tal
25 forma a criar um par iônico, enfraquece a ligação metal-(Z) ou metal-(Z') no composto de metal de transição, simplesmente se coordena em qualquer ligante, ou quaisquer outros mecanismos através dos quais a ativação possa ocorrer. Além disso, não é necessário que o composto iônico
30 ionizante ative apenas o composto de metal de transição. A

função de ativação do composto iônico ionizante é evidente na atividade aumentada da composição catalisadora como um todo, comparada com uma composição catalisadora que contém composição catalisadora que não compreende nenhum composto iônico ionizante.

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

tetrakis(pentafluorfenil)borato de lítio,
 tetrakis(fenil)borato de lítio, tetrakis(p-tolil)borato de
 lítio, tetrakis(m-tolil)borato de lítio, tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)borato de lítio, tetrakis(3,5-
 5 dimetilfenil)borato de lítio, tetrafluorborato de lítio,
 tetrakis(pentafluorfenil)borato de sódio, tetrakis(fenil)
 borato de sódio, tetrakis(p-tolil)borato de sódio,
 tetrakis(m-tolil)borato de sódio, tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)borato de sódio, tetrakis(3,5-
 10 dimetilfenil)borato de sódio, tetrafluorborato de sódio,
 tetrakis(pentafluorfenil)borato de potássio,
 tetrakis(fenil)borato de potássio, tetrakis (p-tolil)borato
 de potássio, tetrakis(m-tolil)borato de potássio, tetrakis
 (2,4-dimetilfenil)borato de potássio, tetrakis(3,5-
 15 dimetilfenil)borato de potássio, tetrafluorborato potássio,
 tetrakis(p-tolil)aluminato de tri(n-butil)amônio,
 tetrakis(m-tolil)aluminato de tri(n-butil)amônio,
 tetrakis(2,4-dimetil)aluminato de tri(n-butil)amônio,
 tetrakis(3,5- dimetilfenil)aluminato de tri(n-butil)amônio,
 20 tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de tri(n-butil)amônio,
 tetrakis(p-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilínio,
 tetrakis(m-tolil)aluminato de N,N-dimetilanilínio,
 tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilínio,
 tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de N,N-dimetilanilínio,
 25 tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de N,N-dimetilanilínio,
 tetrakis(p-tolil)aluminato de trifenilcarbênio, tetrakis(m-
 tolil)aluminato de trifenilcarbênio, tetrakis(2,4-
 dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbênio, tetrakis(3,5-
 dimetilfenil)aluminato de trifenilcarbênio,
 30 tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de trifenilcarbênio,

tetrakis(p-tolil)aluminato de tropílio, tetrakis(m-tolil)aluminato de tropílio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de tropílio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de tropílio,

5 tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de tropílio, tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de lítio, tetrakis(fenil)aluminato de lítio, tetrakis(p-tolil)aluminato de lítio, tetrakis(m-tolil)aluminato de lítio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de lítio,

10 tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de lítio, tetrafluoraluminato de lítio, tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de sódio, tetrakis(fenil)aluminato de sódio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sódio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sódio,

15 sódio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sódio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sódio, tetrafluoraluminato de sódio, tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de potássio, tetrakis(fenil)aluminato de potássio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potássio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potássio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potássio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potássio e tetrafluoraluminato de potássio. No entanto, o composto iônico ionizante na presente invenção não se limita aos

25 citados.

O monômero de olefina

Reagentes insaturados úteis nos processos de polimerização com composições catalisadoras e processos desta invenção incluem compostos de olefina que possuem de

30 cerca de 2 a cerca de 30 átomos de carbono por molécula, e

que possuem pelo menos uma ligação dupla olefínica. Esta invenção engloba processos de homopolimerização que utilizam uma única olefina, por exemplo, etileno ou propileno, além de reações de copolimerização com pelo menos um composto olefínico diferente. Em um aspecto de uma reação de copolimerização de etileno, copolímeros de etileno compreendem uma quantidade maior de etileno (>50 mol por cento) e uma quantidade menor de co-monômero (<50 mol por cento), embora isso não seja essencial. Os co-monômeros que podem ser copolimerizados com etileno devem ter de 3 a cerca de 20 átomos de carbono em sua cadeia molecular.

Olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminais (α), internas, lineares, ramificadas, substituídas, não substituídas, funcionalizadas e não funcionalizadas podem ser empregadas nesta invenção. Por exemplo, compostos insaturados típicos que podem ser polimerizados com os catalisadores desta invenção incluem, sem limitação, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, os quatro octenos normais, os quatro nonenos normais, os cinco decenos normais, e misturas de quaisquer dois ou mais destes. Olefinas cíclicas e bicíclicas, incluindo, sem limitação, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, e semelhantes, também podem ser polimerizadas como descrito acima.

Em um aspecto, quando se deseja um copolímero, o monômero etileno pode ser copolimerizado com um co-

monômero. Em outro aspecto, exemplos do co-monômero incluem, sem limitação, propileno, 1-butenos, 2-butenos, 3-metil-1-butenos, isobutilenos, 1-pentenos, 2-pentenos, 3-metil-1-pentenos, 4-metil-1-pentenos, 1-hexenos, 2-hexenos, 3-hexenos, 3-etil-1-hexenos, 1-heptenos, 2-heptenos, 3-heptenos, os quatro octenos normais, os quatro nonenos normais ou os cinco decenos normais. Em outro aspecto, o co-monômero pode ser 1-butenos, 1-pentenos, 1-hexenos, 1-octenos, 1-deceno, ou estireno.

10 Em um aspecto, a quantidade de co-monômero introduzida em uma zona do reator para produzir o copolímero é geralmente de cerca de 0,01 a cerca de 10 por cento do peso de co-monômero, com base no peso total do monômero e co-monômero. Em outro aspecto, a quantidade de co-monômero
15 introduzida em uma zona do reator é de cerca de 0,01 a cerca de 5 por cento do peso de co-monômero, e, ainda em outro aspecto, de cerca de 0,1 a cerca de 4 por cento do peso de co-monômero, com base no peso total do monômero e co-monômero. Alternativamente, pode ser usada uma
20 quantidade suficiente para gerar as concentrações por peso descritas acima no copolímero.

 Embora sem se prender a essa teoria, caso sejam usadas como reagentes olefinas ramificadas, substituídas ou funcionalizadas, acredita-se que um obstáculo estérico
25 possa impedir e/ou tornar mais lento o processo de polimerização. Dessa forma, a porção (porções) ramificada e/ou cíclica da olefina um pouco removida da ligação dupla carbono-carbono provavelmente não dificultaria a reação da mesma forma que os mesmos substituintes de olefina situados
30 mais próximos da ligação dupla carbono-carbono talvez o

fizessem. Em um aspecto, pelo menos um reagente para as composições catalisadoras desta invenção é etileno, portanto, as polimerizações são homopolimerizações ou copolimerizações com uma olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, linear, ramificada, substituída ou não substituída diferente. Além disso, as composições catalisadoras desta invenção podem ser usadas na polimerização de compostos de diolefina, incluindo, sem limitação, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno e 1,5-hexadieno.

Preparação da composição catalisadora

De acordo com esta invenção, as composições catalisadoras foram preparadas por um processo que compreende o contato de um composto de metal de transição com um ativador. O processo de contato de preparação do catalisador desta invenção pode ser realizado em uma atmosfera inerte e sob condições substancialmente anidras. Em um aspecto, a atmosfera é substancialmente livre de oxigênio e substancialmente livre de água quando a reação começa, para evitar a desativação do catalisador. Esse procedimento de contato pode ocorrer de diversas formas, incluindo, sem limitação, combinação ou mistura. Além disso, cada componente da composição catalisadora pode ser alimentado no reator separadamente, ou várias combinações desses compostos podem ser colocadas em contato em conjunto, antes de serem adicionalmente colocadas em contato com componentes adicionais do catalisador, ou todos compostos podem ser colocados em contato em conjunto, antes de serem introduzidos no reator.

Em um aspecto desta invenção, a composição

catalisadora é preparada pelo contato do composto de metal de transição e do componente de óxido sólido tratado quimicamente para formar uma primeira mistura, e depois o contato dessa primeira mistura com um composto organo-
5 alumínio para formar uma segunda mistura que compreende a composição catalisadora. Nessa primeira mistura, o composto de metal de transição e o componente de óxido sólido tratado quimicamente podem ser colocados em contato por de cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas, em uma temperatura
10 de cerca de 10°C a cerca de 100°C. Em outro aspecto, o composto de metal de transição e o componente de óxido sólido tratado quimicamente podem ser colocados em contato por de cerca de 1 minuto a cerca de 1 hora, em uma temperatura de cerca de 15°C a cerca de 50°C.

15 Em outro aspecto desta invenção, a composição catalisadora é preparada pelo contato do composto de metal de transição, do composto organo-alumínio e do componente de óxido sólido tratado quimicamente, antes da injeção, em um reator de polimerização. Nesse aspecto, o composto de
20 metal de transição, o composto organo-alumínio e o óxido sólido tratado quimicamente são colocados em contato por um período de cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas. Em um aspecto, essa etapa de contato ocorre por cerca de 1 minuto a cerca de 1 hora, e em uma temperatura de cerca de 10°C a
25 cerca de 200°C. Em outro aspecto, essa etapa de contato ocorre em uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 80°C.

Outro aspecto desta invenção é o contato de um composto de metal de transição, por exemplo, qualquer um dos compostos de metal de transição A a R, com um composto
30 organo-alumínio, por exemplo, $\text{Al}(\text{isobutil})_3$, por cerca de

30 minutos, para formar uma primeira mistura, antes do contato dessa primeira mistura com um ativador-suporte de óxido sólido tratado quimicamente, por exemplo, sílica-alumina cloretada, para formar uma segunda mistura. Após a
5 segunda mistura de todos os componentes do catalisador ser formada, permite-se opcionalmente que ela permaneça em contato por cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas, antes da utilização dessa segunda mistura em um processo de polimerização.

10 Outro aspecto desta invenção é o contato de um composto de metal de transição, por exemplo, qualquer um dos compostos de metal de transição A a R, com um composto organo-alumínio, por exemplo, $\text{Al}(\text{isobutil})_3$, e com um monômero de α -olefina, por exemplo, 1-hexeno, por cerca de
15 30 minutos, para formar uma primeira mistura, antes do contato dessa primeira mistura com um ativador-suporte ácido, por exemplo, alumina cloretada, para formar uma segunda mistura. Após a segunda mistura de todos os componentes do catalisador ser formada, permite-se
20 opcionalmente que ela permaneça em contato por cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas, antes da utilização dessa segunda mistura em um processo de polimerização.

Em um aspecto, a proporção de peso do composto organo-alumínio em relação ao componente de óxido sólido tratado
25 na composição catalisadora pode ser de cerca de 5:1 a cerca de 1:1.000. Em outro aspecto, a proporção de peso do composto organo-alumínio em relação ao componente de óxido sólido tratado na composição catalisadora pode ser de cerca de 3:1 a cerca de 1:100 e, em outro aspecto, de cerca de
30 1:1 a cerca de 1:50. Essas proporções de peso são baseadas

nos pesos combinados de organo-alumínio, óxido tratado e composto de metal de transição usados para a preparação da composição catalisadora, independentemente da ordem de contato dos componentes do catalisador.

5 Em outro aspecto, a proporção de peso do componente de óxido sólido tratado em relação ao composto de metal de transição na composição catalisadora pode ser de cerca de 10.000:1 a cerca de 1:1. Em outro aspecto, a proporção de peso do componente de óxido sólido tratado em relação ao
10 composto de metal de transição na composição catalisadora pode ser de cerca de 1.000:1 a cerca de 10:1 e, ainda em outro aspecto, de cerca de 250:1 a cerca de 20:1. Essas proporções de peso são baseadas nos pesos combinados do organo-alumínio, óxido tratado e composto de metal de
15 transição usados para a preparação da composição catalisadora, independentemente da ordem de contato dos componentes do catalisador.

Utilidade da composição catalisadora em processos de polimerização

20 Polimerizações que utilizam os catalisadores desta invenção podem ser realizadas de qualquer modo conhecido na técnica. Tais processos de polimerização incluem, sem limitação, polimerizações de mistura semilíquida, polimerizações de fase gasosa, polimerizações de solução, e
25 semelhantes, incluindo combinações em multi-reatores destas. Dessa forma, qualquer zona de polimerização conhecida na técnica para a produção de polímeros contendo etileno pode ser utilizada. Por exemplo, um reator agitado pode ser utilizado para um processo em batelada, ou a
30 reação pode ser realizada continuamente em um reator de

circulação ou em um reator agitado contínuo.

Após a ativação do catalisador, é usada uma composição catalisadora para homopolimerizar etileno, ou para copolimerizar etileno com um co-monômero. Em um aspecto, um método de polimerização típico é um processo de polimerização de mistura semilíquida (também conhecido como processo de formação de partícula), que é bem conhecido na técnica e é revelado, por exemplo, na Patente U.S. N° 3.248.179, que é aqui incorporada por referência em sua totalidade. Outros métodos de polimerização da presente invenção para processos de mistura semilíquida são aqueles que empregam um reator de circulação do tipo revelado na Patente U.S. N° 6.239.235, que também é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Em um aspecto, a temperatura de polimerização para esta invenção pode variar de cerca de 60°C a cerca de 280°C e, em outro aspecto, a temperatura da reação de polimerização pode variar de cerca de 70°C a cerca de 110°C.

A reação de polimerização tipicamente ocorre em uma atmosfera inerte, ou seja, em uma atmosfera substancialmente livre de oxigênio sob condições substancialmente anidras, dessa forma, na ausência de água no começo da reação. Portanto, uma atmosfera inerte seca, por exemplo, nitrogênio seco ou argônio seco, é tipicamente empregada no reator de polimerização.

A pressão da reação de polimerização pode ser qualquer pressão que não afete de forma adversa a reação de polimerização, e ela é realizada tipicamente em uma pressão acima das pressões de pré-tratamento. Em um aspecto, as

pressões da polimerização podem variar de aproximadamente a pressão atmosférica a cerca de 6.894,75 kPa/g. Em outro aspecto, as pressões da polimerização podem ser de cerca de 344,73 kPa/g a cerca de 5.515,80 kPa/g. Além disso, pode
5 ser usado hidrogênio no processo de polimerização desta invenção para controlar o peso molecular de polímero.

Polimerizações que utilizam os catalisadores desta invenção podem ser realizadas de qualquer modo conhecido na técnica. Tais processos que podem polimerizar monômeros em
10 polímeros incluem, sem limitação, polimerizações de mistura semilíquida, polimerizações de fase gasosa, polimerizações de solução, e combinações em multi-reatores destes. Dessa forma, qualquer zona de polimerização conhecida na técnica para a produção de polímeros contendo olefina pode ser
15 utilizada. Por exemplo, um reator agitado pode ser utilizado para um processo em batelada, ou a reação pode ser realizada continuamente em um reator de circulação ou em um reator agitado contínuo.

Tipicamente, as polimerizações aqui reveladas são
20 realizadas com a utilização de um processo de polimerização de mistura semilíquida em uma zona de reação contínua. Diluentes adequados usados em polimerização de mistura semilíquida são bem conhecidos na técnica e incluem hidrocarbonetos que sejam líquidos sob as condições de
25 reação. O termo "diluyente", como usado neste pedido, não significa necessariamente um material inerte, na medida em que visa a incluir compostos e composições que podem contribuir para o processo de polimerização. Exemplos de hidrocarbonetos que podem ser usados como diluentes
30 incluem, sem limitação, ciclohexano, isobutano, n-butano,

propano, n-pentano, isopentano, neopentano e n-hexano. Tipicamente, isobutano é usado como o diluente em uma polimerização de mistura semilíquida. Exemplos dessa tecnologia são encontrados nas Patentes U.S. N^{os} 4.424.341, 4.501.885, 4.613.484, 4.737.280, e 5.597.892, cada uma das
5 quais é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Para as finalidades da invenção, o termo "reator de polimerização" inclui qualquer reator de polimerização ou sistema reator de polimerização conhecido na técnica que
10 seja capaz de polimerizar monômeros de olefina para a produção de homopolímeros ou copolímeros da presente invenção. Tais reatores podem compreender reatores de mistura semilíquida, reatores de fase gasosa, reatores de solução, ou qualquer combinação destes. Reatores de fase
15 gasosa podem compreender reatores de leito fluidificado ou reatores tubulares. Reatores de mistura semilíquida podem compreender espirais verticais ou espirais horizontais. Reatores de solução podem compreender reatores de tanque agitado ou de autoclave.

20 Reatores de polimerização adequados para a presente invenção podem compreender pelo menos um sistema de alimentação de matéria-prima, pelo menos um sistema de alimentação para o catalisador ou componentes do catalisador, pelo menos um sistema reator, pelo menos um
25 sistema de recuperação de polímero, ou qualquer combinação adequada destes. Reatores adequados para a presente invenção podem ainda compreender um, ou combinação de um, sistema de estocagem de catalisador, um sistema de extrusão, um sistema de refrigeração, um sistema de
30 reciclagem de diluente, ou um sistema de controle. Tais

reatores podem compreender retirada contínua e reciclagem direta de catalisador, diluente e polímero. Geralmente, os processos contínuos podem compreender a introdução contínua de um monômero, um catalisador e um diluente em um reator de polimerização, e a remoção contínua desse reator de uma suspensão que compreende partículas de polímero e o diluente.

Os sistemas reatores de polimerização da presente invenção podem compreender um tipo de reator por sistema ou múltiplos sistemas reatores que compreendem dois ou mais tipos de reatores operados em paralelo ou em série. Sistemas de reatores múltiplos podem compreender reatores conectados em conjunto para realizar a polimerização, ou reatores que não estejam conectados. O polímero pode ser polimerizado em um reator sob um conjunto de condições, e depois o polímero pode ser transferido para um segundo reator para polimerização sob um conjunto diferente de condições.

Em um aspecto da invenção, o sistema reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator contínuo de mistura semilíquida. Tais reatores são conhecidos na técnica e podem compreender espirais verticais ou horizontais. Essas espirais podem compreender uma única espiral ou uma série de espirais. Reatores de espirais múltiplas podem compreender espirais tanto verticais quanto horizontais. A polimerização da mistura semilíquida pode ser realizada em um solvente orgânico que possa dispersar o catalisador e o polímero. Exemplos de solventes adequados incluem butano, hexano, ciclohexano, octano e isobutano. O monômero, o solvente, o catalisador e

qualquer co-monômero são alimentados continuamente em um reator de circulação, onde ocorre a polimerização. A polimerização pode ocorrer em temperaturas e pressões baixas. O efluente do reator pode ser incandescido para a
5 remoção da resina sólida.

Ainda em outro aspecto desta invenção, o reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator de fase gasosa. Tais sistemas podem empregar um jato contínuo de reciclagem contendo um ou mais monômeros continuamente
10 ciclados através do leito fluidificado na presença do catalisador sob condições de polimerização. O jato de reciclagem pode ser retirado do leito fluidificado e reciclado de volta no reator. Simultaneamente, o produto de polímero pode ser retirado do reator e um monômero novo ou
15 fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. Esses reatores de fase gasosa podem compreender um processo para polimerização de fase gasosa em várias etapas de olefinas, nos quais as olefinas são polimerizadas na fase gasosa em pelo menos duas zonas de
20 polimerização de fase gasosa independentes, enquanto se alimenta um polímero contendo catalisador formado na primeira zona de polimerização em uma segunda zona de polimerização.

Ainda em outro aspecto da invenção, o reator de
25 polimerização pode compreender um reator tubular. Reatores tubulares podem produzir polímeros por iniciação de radical livre, ou pelo emprego dos catalisadores usados tipicamente para polimerização por coordenação. Reatores tubulares podem ter várias zonas onde o monômero fresco, iniciadores,
30 ou catalisadores são adicionados. O monômero pode ser

colocado em um jato de gás inerte e introduzido em uma zona do reator. Iniciadores, catalisadores e/ou componentes do catalisador podem ser colocados em um jato de gás e introduzidos em outra zona do reator. Os jatos de gás são
5 mesclados para polimerização. Calor e pressão podem ser empregados adequadamente para que sejam obtidas condições ótimas da reação de polimerização.

Em outro aspecto da invenção, o reator de polimerização pode compreender um reator de polimerização
10 de solução. Durante a polimerização de solução, o monômero é colocado em contato com a composição catalisadora por agitação adequada ou por outros meios. Pode ser empregado um veículo que compreende um diluente orgânico inerte ou monômero em excesso. Se desejado, o monômero pode ser
15 levado à fase de vapor em contato com o produto da reação catalítica, na presença ou ausência de material líquido. A zona de polimerização é mantida em temperaturas e pressões que resultarão na formação de uma solução do polímero em um meio de reação. Pode ser empregada agitação durante a
20 polimerização para se obter um melhor controle da temperatura e para manter misturas de polimerização uniformes por toda a zona de polimerização. São usados meios adequados para dissipar o calor exotérmico da polimerização. A polimerização pode ser efetuada em
25 bateladas, ou de forma contínua. O reator pode compreender uma série de pelo menos um separador que emprega alta pressão e baixa pressão para separar o polímero desejado.

Em um aspecto adicional da invenção, o sistema reator de polimerização pode compreender a combinação de dois ou
30 mais reatores. A produção de polímeros em múltiplos

reatores pode incluir diversos estágios em pelo menos dois reatores de polimerização separados interconectados por um dispositivo de transferência que torna possível transferir os polímeros que resultam do primeiro reator de polimerização em um segundo reator. As condições de polimerização desejadas em um dos reatores podem ser diferentes das condições de operação dos outros reatores. Alternativamente, a polimerização em múltiplos reatores pode incluir a transferência manual de polímero de um reator aos reatores subseqüentes para uma polimerização contínua. Tais reatores podem incluir qualquer combinação incluindo, sem limitação, múltiplos reatores de circulação, múltiplos reatores de gás, uma combinação de reatores contínuos e de gás, uma combinação de reatores de autoclave ou reatores de solução com reatores de gás ou de circulação, múltiplos reatores de solução, ou múltiplos reatores de autoclave.

Após os polímeros terem sido produzidos, eles podem ser transformados em vários artigos, incluindo, sem limitação, recipientes domésticos, utensílios, produtos de película, tambores, tanques de combustível, canos, geomembranas e forros. Vários processos podem formar esses artigos. Normalmente, são adicionados aditivos e modificadores ao polímero a fim de gerar os efeitos desejados. Com a utilização da invenção aqui descrita, provavelmente podem ser produzidos em um custo menor, mantendo-se a maior parte ou todas as propriedades únicas dos polímeros produzidos com catalisadores de composto de metal de transição.

Definições

A fim de definir mais claramente os termos aqui utilizados, serão fornecidas as definições seguintes. No caso de qualquer definição ou uso fornecido por qualquer documento aqui incorporado por referência ser conflitante com a definição ou uso aqui fornecido, a definição ou uso aqui fornecido predomina.

O termo "polímero" é aqui usado para significar homopolímeros que compreendem copolímeros etileno e/ou de etileno e outro co-mônômero oleafínico. Polímero também é aqui utilizado para significar homopolímeros e copolímeros de acetilenos.

O termo "atmosfera inerte" é aqui usado para se referir a qualquer tipo de atmosfera ambiente que seja substancialmente não reativa em relação a uma reação, um processo ou material em particular em torno do que a atmosfera circunda ou cobre. Dessa forma, esse termo é aqui usado tipicamente para se referir ao uso de um gás de cobertura substancialmente livre de oxigênio e livre de umidade, incluindo, sem limitação, argônio seco, nitrogênio seco, hélio seco, ou misturas destes, quando qualquer precursor, componente, intermediário ou produto de uma reação ou processo for sensível a gases específicos ou à umidade. Adicionalmente, o termo "atmosfera inerte" também é aqui utilizado para se referir ao uso de ar seco como atmosfera de cobertura quando os precursores, componentes, intermediários ou produtos da reação ou do processo forem sensíveis à umidade e não forem sensíveis ao oxigênio. No entanto, atmosfera inerte, como aqui usada, excluiria tipicamente CO_2 ou CO , pois esses gases podem ser reativos em relação a uma reação, um processo ou material em

particular em torno do qual eles circundariam ou cobririam, apesar de seu uso ocasional como gases inertes de cobertura em outros processos.

Os termos "composição catalisadora", "mistura catalisadora" e semelhantes são aqui usados para se referir à mistura de componentes do catalisador aqui revelados, independentemente do produto real da reação dos componentes, da natureza do sítio catalítico ativo ou do destino de qualquer um dos componentes, por exemplo, composto organo-metal e ativador. Portanto, a composição catalisadora de Watts, mistura catalisadora e semelhantes incluem composições tanto heterogêneas quanto homogêneas.

O termo "hidrocarbíl" é usado para especificar um grupo radical hidrocarboneto que inclui, sem limitação aril, alquil, cicloalquil, alquenil, cicloalquenil, cicloalcadienil, alquinil, aralquil, aralquenil, aralquinil, e semelhantes, e inclui todos os derivados substituídos, não substituídos, ramificados, lineares, substituídos com heteroátomo destes.

Os termos "ativador", "co-catalisador" e termos relacionados são descritores genéricos usados para se referir aos compostos, composições ou misturas que são colocados em contato com os compostos de metal de transição para formar as composições catalisadoras desta invenção, independentemente de qualquer reação ou mecanismo em particular pelo qual tais compostos, composições ou misturas funcionam. Ativadores incluem, sem limitação: compostos, por exemplo, um aluminoxano, um composto organo-boro, um composto iônico ionizante, um material de argila, um óxido sólido tratado quimicamente, ou qualquer

combinação destes. Em outro aspecto, o termo ativador é usado para se referir às composições ou misturas, exemplos das quais incluem, sem limitação, misturas de óxidos sólidos tratados quimicamente e compostos organo-alumínio, e misturas de argilas ou outros materiais estratificados e compostos organo-alumínio.

O termo "óxido sólido tratado quimicamente" é usado de forma intercambiável com termos como "ativador-suporte ácido sólido", "ativador-suporte ácido" ou simplesmente "ativador-suporte", e semelhantes, para indicar um óxido inorgânico sólido tratado quimicamente de porosidade relativamente elevada, que exhibe comportamento aumentado de ácido de Lewis ou de ácido de Brønsted, que surge através de tratamento do óxido sólido com um componente de remoção de elétrons, tipicamente um ânion de remoção de elétrons ou um composto-fonte de ânion de remoção de elétrons. Esses termos não implicam em que o componente seja inerte, e não devem ser considerados como um componente inerte da composição catalisadora. Em vez disso, os óxidos sólidos tratados quimicamente em combinação com os compostos organo-alumínio compreendem ativadores dos compostos de metal de transição e compreendem um componente insolúvel da composição catalisadora desta invenção para produzir polímeros, e em que os sítios catalíticos ativos estão situados, e não visam a ser limitantes.

Embora quaisquer métodos, dispositivos e materiais similares ou equivalentes àqueles aqui descritos possam ser usados na prática ou teste da invenção, os métodos, dispositivos e materiais típicos são aqui descritos.

Todas as publicações e patentes aqui mencionadas são

aqui incorporadas por referência com a finalidade de descrever e revelar, por exemplo, as construções e metodologias que são descritas nas publicações, que possam ser usadas em conexão com a invenção atualmente descrita.

5 As publicações discutidas acima e por todo o texto são fornecidas exclusivamente quando a sua divulgação ocorre antes da data de depósito do presente pedido. Nada neste pedido deve ser considerado uma admissão de que os inventores não têm direito a preceder tal divulgação em
10 virtude de uma invenção anterior.

Para qualquer composto em particular aqui revelado, todas as estruturas gerais apresentadas também englobam todos os isômeros conformacionais, isômeros regionais e estereoisômeros que possam surgir a partir de um conjunto
15 de substituintes em particular. A estrutura geral também engloba todos os enantiômeros, diastereômeros e outros isômeros ópticos, nas formas enantioméricas ou racêmicas, além de misturas de estereoisômeros, no caso de o contexto assim exigir.

20 A presente invenção é ainda ilustrada pelos exemplos seguintes, os quais não devem ser considerados de forma alguma como limitantes do escopo desta. Ao contrário, deve-se entender claramente que podem ser utilizados vários outros aspectos, modalidades, modificações e equivalentes
25 desta, os quais, após a leitura da descrição aqui apresentada, podem, eles próprios, ser sugeridos por aqueles habilitados na técnica, sem se afastar do espírito da presente invenção ou do escopo das reivindicações em anexo.

30 Nos exemplos seguintes, a menos que especificado de

forma diferente, as sínteses e preparações descritas foram realizadas sob uma atmosfera inerte como, por exemplo, nitrogênio e/ou argônio. Os solventes foram adquiridos de fontes comerciais e foram tipicamente secos sobre alumina
5 ativada antes de serem utilizados, ou destilados, de metal potássio antes do uso. A menos que especificado de forma diferente, os reagentes foram obtidos de fontes comerciais.

EXEMPLO 1

Métodos de teste

10 Um "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument", adquirido de Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y., foi usado para determinar áreas de superfície e volumes de poro do ativador-suporte de óxido tratado desta invenção. O Índice de Fluidez (MI) do
15 produto de polímero foi determinado usando uma carga de 2,16 kg e o Índice de Fluidez de Alta Carga (HLMI) foi determinado com uma carga de 21,6 kg a 190°C de acordo com ASTM D-1238. A densidade do polímero foi determinada em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) em uma amostra moldada
20 de compressão, resfriada em torno de 15°C por hora, e condicionada por cerca de 40 horas em temperatura ambiente de acordo com ASTM D1505 e ASTM D1928, procedimento C.

Os pesos moleculares e as distribuições de peso molecular foram obtidos usando uma unidade de cromatografia
25 de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) com triclorobenzeno (TCB) como solvente, com uma taxa de fluxo de 1 ml/minuto em uma temperatura de 145°C. BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) em uma concentração de 0,5 g/l foi usado como estabilizador no TCB. Um volume de injeção de
30 200 μl foi usado como com uma concentração nominal de

polímero de 1,5 mg/ml. A dissolução da amostra em TCB estabilizado foi realizada por aquecimento a 150°C por 5 horas com agitação suave, ocasional. As colunas foram três colunas Mixed A LS (7,8 x 300 mm) e foram calibradas com um padrão amplo linear de polietileno (Chevron Phillips Marlex® BHB 5003) para o qual o peso molecular foi determinado.

O teor de co-monômero de polietileno pode ser determinado usando espectroscopia com ressonância nuclear magnética (NMR) com carbono-13. Uma amostra de polietileno é colocada em um solvente de ebulição elevada, tipicamente 1,2,4-triclorobenzeno. Essa mistura é aquecida acima da temperatura de dissolução da amostra de polietileno, entre 130 a 160 graus Celsius, obtendo uma solução homogênea. Essa solução é colocada em um espectrômetro de RNM e o espectro de C-13 obtido sob condições que produzem um espectro com um sinal quantitativo para cada tipo de átomo de carbono na mistura. Essas condições incluem o aquecimento da amostra acima da temperatura de dissolução para manter uma solução homogênea, desacoplamento completo, e retardos de relaxamento maiores do que cinco vezes o tempo de relaxamento longitudinal (*spin lattice*) mais longo (cada átomo de carbono tem um tempo de relaxamento longitudinal, que é medido independentemente para determinar os retardos de relaxamento).

Condições típicas são desacoplamento Waltz-16 no canal de hidrogênio, um retardo de relaxamento de 10 segundos, uma largura de pulso de 90 graus e uma temperatura de amostra de 125 graus Celsius. Os átomos de carbono associados ao co-monômero incorporado são distintos

daqueles átomos de carbono associados ao etileno incorporado. Integrando-se os sinais dos carbonos do co-monômero integrado e os sinais dos carbonos associados ao etileno, obtém-se dois números, N_c e N_e , por exemplo, um
 5 número não normalizado que representa o número de átomos de carbono de co-monômero e um número não normalizado que representa o número de átomos de carbono de etileno. Corrigindo-se esses números (N_c e N_e) para o número de moles/átomos de carbono e a subsequente normalização
 10 produzirão o percentual de mol do co-monômero na resina. A determinação do teor de co-monômero foi realizada utilizando-se um espectrômetro Varian Inova 500 que opera a 125 MHz para o ^{13}C .

EXEMPLO 2

15 Os compostos de metal de transição foram preparados de acordo com métodos padronizados, como descrito em: Grochall, L., Stahl, L., Staples, R.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1997, 1.465; Okuda, J., Fokken, S., Kang, H., Massa, W., *Chem. Ber.* 1995, 128, 221; van der Linden, A.,
 20 Schaverien, C.J., Meijboom, N., Ganter, C., Orpen, A.G., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117 (11), 3.008; Doherty, S., Errington, R.J., Houssley, N., Ridland, J., Clegg, W., Elsegood, M.R.J., *Organometallics*, 1999, 18(6), 1.018; Tshuva, E.Y., Goldberg, I., Kol, M., *J. Am. Chem. Soc.*
 25 2000, 122(43), 10.706; Schrock, R.R., Casado, A.L., Goodman, J.T., Liang, L., Bonitatebus Jr, P.J., Davis, W. M., *Organometallics*, 2000, 19, 5.325; Jensen, M.J., Farmer, K. R., U.S. 6.380.329; e Gibson, V. C., Spitzmesser, S.K., *Chem. Rev.* 2003, 103, 283-315

Fontes gerais e propriedades dos materiais de óxido sólido usados para preparar os óxidos sólidos tratados

Alumina foi obtida como KetjenTM grau B de Akzo Nobel, com um volume de poro de cerca de 1,78 cm³/g e uma área de superfície de cerca de 340 m²/g ou alumina KetjenTM L 95-98% e sílica 2-5% com um volume de poro de 2,00 cm³/g e área de superfície de 380 m²/g. A sílica foi obtida como Davison grau 952 de W.R. Grace, com um volume de poro de cerca de 1,6 cm³/g e uma área de superfície de cerca de 300 m²/g.

10 Sílica-alumina foi obtida como MS13-110 de W.R. Grace com 13% por peso de alumina e 87% por peso de sílica, e com um volume de poro de cerca de 1,2 cm³/g e uma área de superfície de cerca de 350 m²/g.

EXEMPLO 4

15 Preparação de ativador-suporte de alumina sulfatada

Alumina KetjenTM L, 652 g, foi impregnada até logo além da umidade incipiente com uma solução contendo 137 g de (NH₄)₂SO₄ dissolvidos em 1.300 ml de água. Essa mistura foi então colocada em um forno a vácuo, e seca de um dia para o outro a 110°C sob meia atmosfera de vácuo, e depois calcinada em uma fornalha de mufla a 300°C por 3 horas, depois a 450°C por 3 horas, e depois o suporte ativado resultante foi rastreado através de uma tela de trama 80, e subsequëntemente ativado no ar a 550°C por 6 horas, quando

20 então o suporte de ativador de óxido sólido tratado resultante foi estocado sob nitrogênio até ser utilizado.

25

EXEMPLO 5

Preparação de um ativador-suporte cloretado

Dez ml de alumina KetjenTM Grau B foram calcinados ao ar por três horas a 600°C. Após essa etapa de calcinação, a

30

temperatura da fornalha foi diminuída até cerca de 400°C, e um jato de nitrogênio foi iniciado sobre o leito de alumina, quando então 1,0 ml de tetracloreto de carbono foi injetado no jato de nitrogênio e evaporado acima do leito de alumina. Essa fase gasosa de CCl₄ foi realizada no leito e reagida com a alumina para cloretar a superfície. Esse processo forneceu o equivalente a cerca de 15,5 mmol de íon cloreto por grama de alumina desidratada. Após esse tratamento de cloro, a alumina resultante tinha a cor branca. Esse suporte de ativador de óxido sólido tratado foi usado da mesma forma que a alumina sulfatada.

EXEMPLO 6

Preparação de ativador-suporte de sílica-alumina fluoretada

Sílica-alumina, MS13-110 de W.R. Grace Company, 700 g, foi impregnada até logo além da umidade incipiente com uma solução contendo 70 g de amônio bifluoreto dissolvidos em 1.250 ml de água. Essa mistura foi então colocada em um forno a vácuo, e seca de um dia para o outro a 120°C sob meia atmosfera de vácuo. A etapa final na produção de suporte ativado consistiu na calcinação do material em ar de fluidificação seco a 454°C por 6 horas, e depois o suporte de ativador de óxido sólido tratado foi estocado sob nitrogênio até ser utilizado.

EXEMPLO 7

Descrição geral dos processamentos de polimerização

Foram realizadas polimerizações em um reator de agitação de 1 galão "Autoclave Engineers", ajustado com um enchimento *oil-less* com um agitador plano girando a 700 rpm. A temperatura do reator foi regulada pelo controle da temperatura da água no invólucro de aço com o uso de

permutadores de calor de vapor e água, com instrumentação eletrônica para o controle do fluxo. Os catalisadores foram adicionados enquanto a temperatura da autoclave estava abaixo de 40°C sob um expurgo de isobutano. A autoclave foi
5 então selada, e 2 litros de isobutano foram adicionados e a agitação começou a 700 rpm. O aquecimento do reator foi então iniciado e, à medida que a temperatura do reator se aproximava de 60°C, a adição de etileno foi iniciada. O hexeno foi injetado com o etileno de um vaso em linha no
10 topo do reator. Os ajustes de temperatura e pressão foram então rapidamente alcançados. O reator foi mantido sob essas condições por 60 minutos por alimentação de etileno por demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos voláteis pelo sistema de incandescência. Esse processo
15 transformou o polietileno em um sólido úmido no reator, que foi coletado, e o ar sólido secou para gerar polietileno granular.

EXEMPLO 8

Polimerização utilizando bis(terc-butilamido)
20 *ciclodifosfazano zircônio dibenzil (A)*

Para cada rodada, a um reator agitado de 1 galão "Autoclave Engineers", foram adicionados 30 mg do complexo A de metal de transição e 300 mg da alumina sulfatada do Exemplo 4. A autoclave foi selada e foram adicionados 2
25 litros de isobutano, iniciando-se a seguir a agitação a 700 rpm. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator se aproximava de 60°C, foi adicionado etileno (e 1-hexeno, se usado). O reator foi mantido nos ajustes estabelecidos por 60 minutos por alimentação de etileno por
30 demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos

voláteis pelo sistema de incandescência. Esse procedimento transformou o polietileno em um sólido úmido no reator. O polietileno sólido foi então seco ao ar. Os resultados são resumidos na Tabela 1.

5

Tabela 1

Rodada N°	Catal. A (mg)	Ativador (mg)	1- hexeno (g)	Polímero (g)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Densid. (g/cm ³)
1	30	300	0	29	0	0	0,9354
2	30	300	20	10	0	0	0,9432

A Rodada N° 1 foi a 90°C, 5.344,73 kPa/g de etileno

A Rodada N° 2 foi a 80°C, 5.344,73 kPa/g de etileno

EXEMPLO 9

Processo de polimerização com a utilização de dicloreto de bis(terc-butilamido)ciclodifosfazano zircônio (B)

A um a reator agitado de 1 galão "Autoclave Engineers", foram adicionados 20 mg do complexo B de metal de transição, 300 mg da alumina sulfatada do Exemplo 4 e 1 ml de uma solução 25 p% em heptano de triisobutilalumínio (TIBAL) como co-catalisador. A autoclave foi selada, e foram adicionados 2 litros de isobutano, iniciando-se a seguir a agitação a 700 rpm. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator se aproximava de 60°C, começou a adição de etileno. O ajuste estabelecido de 80°C e 5.344,73 kPa/g foi então rapidamente atingido. O reator foi mantido nos ajustes estabelecidos por 60 minutos por alimentação de etileno por demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos voláteis pelo sistema de incandescência. Esse procedimento transformou o polietileno em um sólido úmido no reator. O polietileno sólido foi

então seco ao ar. Os resultados são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2

Rodada N°	Catal. B (mg)	Ativ. (mg)	Co- catal. (ml)	Polímero (g)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Densid. (g/cm ³)
3	20	300	1	9	0	0	N/D

N/D = não determinado

EXEMPLO 10

5 *Processo de polimerização com a utilização de dicloreto de 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-metilfenoxi)titânio (C)*

Para cada rodada, a um a reator agitado de 1 galão "Autoclave Engineers", foram adicionados 20 mg do complexo C de metal de transição e 300 mg da alumina sulfatada do
 10 Exemplo 4 e 1 ml de uma solução 25 p% em heptano de triisobutilalumínio. A autoclave foi selada e foram adicionados 2 litros de isobutano, iniciando-se a seguir a agitação a 700 rpm. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator se aproximava de 60°C, foi
 15 adicionado etileno (e 1-hexeno, se usado). O ajuste estabelecido de 80°C e 5.344,73 kPa/g foi então rapidamente atingido. O reator foi mantido nos ajustes estabelecidos por 60 minutos por alimentação de etileno por demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos voláteis pelo
 20 sistema de incandescência. Esse procedimento transformou o polietileno em um sólido úmido no reator. O polietileno sólido foi então seco ao ar. Os resultados são resumidos na Tabela 3.

Tabela 3

Rodada N°	Catal. C	Ativ. (mg)	Co- catal.	1- hexeno	Polí- mero	MI (g/10	HLMI (g/10	Dens. (g/
--------------	-------------	---------------	---------------	--------------	---------------	-------------	---------------	--------------

	(mg)		(ml)	(g)	(g)	min)	min)	cm ³)
4	20	300	1	20	43	0	0	N/D
5	20	300	1	0	69	0	0	0,9372

EXEMPLO 11***Processo de polimerização com a utilização de dicloreto de 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenoxi)titânio (D)***

Para cada rodada, a um a reator agitado de 1 galão
 5 "Autoclave Engineers", foram adicionados 15 mg do complexo
 D de metal de transição e 250 mg de ativador/suporte e 1 ml
 de uma solução 25 p% em heptano de triisobutilalumínio. A
 autoclave foi selada e foram adicionados 2 litros de
 isobutano, iniciando-se a seguir a agitação a 700 rpm. O
 10 aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o
 reator se aproximava de 60°C, foi adicionado etileno (e 1-
 hexeno, se usado). O reator foi mantido nos ajustes
 estabelecidos por 60 minutos por alimentação de etileno por
 demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos
 15 voláteis pelo sistema de incandescência. Esse procedimento
 transformou o polietileno em um sólido úmido no reator. O
 polietileno sólido foi seco ao ar. Os resultados são
 resumidos na Tabela 4.

Tabela 4

Rodada N°	Catal. D (mg)	Tipo de ativ.	Ativ. (mg)	Co- catal. (ml)	1- hexeno (g)	Polí- mero (g)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)
6	15	Cl-Al	250	1	0	27	0	0
7	15	S-Al	250	1	20	13	0	0

20 Cl-Al é alumina cloretada

S-Al é alumina sulfatada

Rodada 6 a 80°C e 4.344,73 kPa/g de etileno

Rodada 7 a 90°C e 4.344,73 kPa/g de etileno

EXEMPLO 12

Processo de polimerização com a utilização de dicloreto de N-alcoxi- β -cetoiminato tetrahidrofurano titânio (E)

5 A um a reator agitado de 1 galão "Autoclave Engineers", foram adicionados 20 mg do complexo E de metal de transição, 300 mg da alumina sulfatada do Exemplo 4 e 1 ml de uma solução 25 p% em heptano de triisobutilalumínio. A autoclave foi selada e foram adicionados 2 litros de
10 isobutano, iniciando-se a seguir a agitação a 700 rpm. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator se aproximava de 60°C, começou a adição de etileno. O ajuste estabelecido de 80°C e 5.344,73 kPa/g foi então rapidamente atingido. O reator foi mantido nos ajustes
15 estabelecidos por 60 minutos por alimentação de etileno por demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos voláteis pelo sistema de incandescência. Esse procedimento transformou o polietileno em um sólido úmido no reator. O polietileno sólido foi seco ao ar. Os resultados são
20 resumidos na Tabela 5.

Tabela 5

Rodada N°	Catal. E (mg)	Tipo de ativ.	Ativ. (mg)	Co- catal. (ml)	Polí- mero (g)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Densida- de (g/cm ³)
8	20	S-Al	300	1	14	0	0	0,9453

EXEMPLO 13

Processo de polimerização com a utilização de 2,2'-[1,2-
etanobis[metilamido-N]metileno]bis[4,6-terc-

25 butilfenoxi]zircônio dibenzil (F)

A um a reator agitado de 1 galão "Autoclave

Engineers", foram adicionados 10 mg do complexo F de metal de transição, 200 mg da alumina sulfatada do Exemplo 4 e 1 ml de uma solução 25 p% em heptano de triisobutilalumínio. A autoclave foi selada e foram adicionados 2 litros de isobutano, iniciando-se a seguir a agitação a 700 rpm. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator se aproximava de 60°C, começou a adição de etileno. O ajuste estabelecido de 80°C e 5.344,73 kPa/g foi então rapidamente atingido. O reator foi mantido nos ajustes estabelecidos por 60 minutos por alimentação de etileno por demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos voláteis pelo sistema de incandescência. Esse procedimento transformou o polietileno em um sólido úmido no reator. O polietileno sólido foi seco ao ar. Os resultados são resumidos na Tabela 6.

Tabela 6

Rodada N°	Catal. F (mg)	Tipo de ativ.	Quant. de ativ. (mg)	Co- catal. (ml)	Polí- mero (g)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Densida- de (g/ cm ³)
9	10	S-Al	200	1	12	0	0	0,9428

EXEMPLO 14

Processo de polimerização com a utilização de N,N'-[(amino-N)di-2,1-etano]bis[2-N-2,4,6-trimetilfenil amido] zircônio dibenzil (G)

Para cada rodada, a um a reator agitado de 1 galão "Autoclave Engineers", foram adicionados o complexo G de metal de transição e a alumina sulfatada do Exemplo 4 ou a sílica-alumina fluoretada do Exemplo 6. A autoclave foi selada e foram adicionados 2 litros de isobutano,

iniciando-se a seguir a agitação a 700 rpm. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator se aproximava de 60°C, começou a adição de etileno. O ajuste estabelecido de 80°C e 5.344,73 kPa/g foi então rapidamente atingido. O reator foi mantido nos ajustes estabelecidos por 60 minutos por alimentação de etileno por demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos voláteis pelo sistema de incandescência. Esse procedimento transformou o polietileno em um sólido úmido no reator. O polietileno sólido foi seco ao ar. Os resultados são resumidos na Tabela 7.

Tabela 7

Rodada N°	Catal. G (mg)	Tipo de ativ.	Quant. De ativ. (mg)	Co- catal. (ml)	Polí- mero (g)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Densi- dade (g/ cm ³)
10	10	S-AL	100	1 ml	427	0	0	
11	20	S-AL	300		288	0	0	0,9627
12	25	F-SiAl	400	1 ml	118	0	0	
13	25	F-SiAl	400		43	0	0	0,9345

EXEMPLO 15

Comparação dos catalisadores da invenção com catalisadores de aluminoxano

Como comparação, a polimerização das composições catalisadoras da invenção foi comparada com catalisadores similares que empregam metilaluminoxano como co-catalisador.

Para cada rodada, a um a reator agitado de 1 galão "Autoclave Engineers", foi adicionada a quantidade indicada do complexo G de metal de transição. Para as rodadas 15 e

17, 100 mg de alumina sulfatada do Exemplo 4 foram usadas como o ativador, e 1 ml de uma solução 25 p% de triisobutilalumínio foi usado como co-catalisador. Para as rodadas 14 e 16, 3 ml de uma solução de 10 p% em tolueno de metilaluminoxano (MAO) foram usados como ativador. A autoclave foi selada e foram adicionados 2 litros de isobutano, iniciando-se a seguir a agitação a 700 rpm. O aquecimento do reator foi então iniciado. À medida que o reator se aproximava de 60°C, começou a adição de etileno.

10 O reator foi mantido a 80°C e uma pressão de 4.344,73 kPa/g pelo tempo indicado, por alimentação de etileno por demanda. A polimerização foi terminada por exaustão dos voláteis pelo sistema de incandescência. Esse procedimento transformou o polietileno em um sólido úmido no reator.

15 polietileno sólido foi seco ao ar. Os resultados são resumidos na Tabela 8.

Tabela 8

Rodada N°	Catalisa dor G (mg)	Tipo de ativ. ativ.	Quant. de ativ.	Co- catalisador (mL)	1-hexeno (g)	Polímero (g)	Co- monômero (mol %)	Mw /1.000	Mn /1.000	Mw/Mn	Densidade (g/ cm ³)
14	5	MAO	3 mL		40	136	0,14	1196	266	4,5	0,9307
15	10	S-Al	100 mg	1 mL	40	196	0,22	2164	503	4,3	0,9216
16	5	MAO	3 mL		30	111	0,12				0,931
17	10	S-Al	100 mg	1 mL	30	143	0,39				0,9222

MAO é uma solução 10 p% em tolueno de metilaluminoxano recebida de Witco.

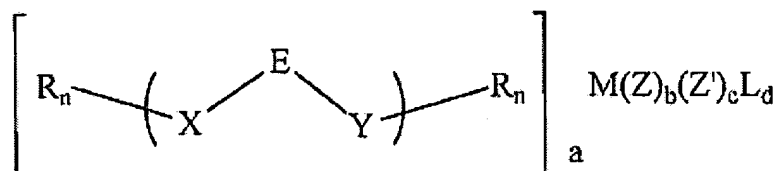
As rodadas 14 e 16 foram de 30 minutos; as rodadas 15 e 17 foram de 60 minutos

Como mostrado na Tabela 8, a rodada 15 do catalisador da invenção, que compreende composto G de catalisador de metal de transição, triisobutilalumínio e alumina sulfatada, mostra uma maior incorporação de co-monômero e
5 gera polímeros com maior peso molecular do que o sistema catalisador de composto G de metilaluminoxano/metall de transição catalisador mais caro.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição catalisadora caracterizada por compreender:

a) um composto de metal de transição com a seguinte
5 fórmula:



10 em que:

M é titânio, zircônio ou háfnio;

R_n é um grupo alquila, arila, alcarila ou arilarila
contendo 1-20 átomos de carbono;

n é 0 ou 1;

15 X é independentemente um elemento do grupo 15 ou do
grupo 16;

E é um grupo de ligação divalente contendo até 40
átomos, sem considerar hidrogênio, que liga X e Y;

Y é independentemente um elemento do grupo 15 ou grupo
20 16;

a é 1, 2, 3 ou 4;

Z é um grupo aniônico monovalente;

Z' é um grupo aniônico monovalente;

b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2;

25 L é um ligante doador neutro;

d é 0, 1 ou 2; e

b) um óxido sólido tratado quimicamente.

2. Composição catalisadora, de acordo com a
reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que X é
30 nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre.

3. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que Y é nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre.

5 4. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que (Z) e (Z') são independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico,
10 um grupo carbono, um grupo silício, um grupo germânio, um grupo estanho, um grupo chumbo, um grupo boro, um grupo alumínio, um grupo inorgânico, um grupo organometálico, ou um derivado substituído destes, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; ou um haleto.

15 5. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o óxido sólido tratado quimicamente compreende um óxido sólido tratado com um ânion de remoção de elétrons.

20 6. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstatos, uma argila, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos mistos destes, ou misturas destes.

25 7. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o ânion de remoção de elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou qualquer combinação destes.

30 8. Composição catalisadora, de acordo com a

reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que L é selecionado de éteres, furanos e nitrilas.

9. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada ainda por compreender um aluminoxano, um composto organo-boro, um composto iônico ionizante, ou qualquer combinação destes.

10. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada ainda por compreender um composto organo-alumínio com a seguinte fórmula:

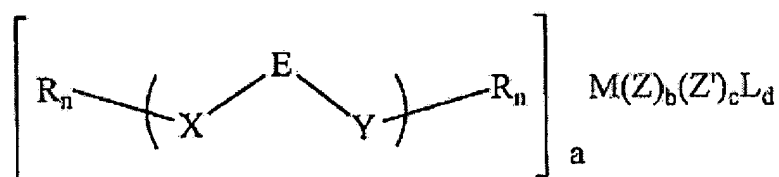


em que (X^5) é um hidrocarbíl que possui de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; (X^6) é um alcóxido ou arilóxido, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive.

11. Composição catalisadora caracterizada por compreender:

a) um composto de metal de transição com a seguinte fórmula:

20

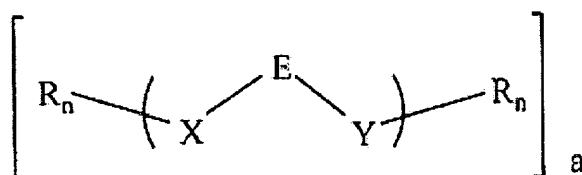


em que:

25

M é titânio, zircônio ou háfnio;

o grupo



30

é um grupo aniônico selecionado de ciclodifosfazanos, bis-fenóxidos, N-alcoxi- β -cetoiminatos, bis(fenoxi)diamidas, diamidoaminas, Dicetonatos, ciclodisilazanos, anilidoboranos, diamidas, tridentato
 5 diamidas, piridina diamidas, β -dicetiminatos, β -cetoiminatos, amidinatos, salicilaldiminatos, ciclodifosfazanos substituídos, bis-fenóxidos substituídos, N-alcoxi- β -cetoiminatos substituídos, bis(fenoxi)diamidas substituídas, diamidoaminas substituídas, β -Dicetonatos
 10 substituídos, ciclodisilazanos substituídos, anilidoboranos substituídos, diamidas substituídas, tridentato diamidas substituídas, piridina diamidas substituídas, β -dicetiminatos substituídos, β -cetoiminatos substituídos, amidinatos substituídos, salicilaldiminatos substituídos, e
 15 misturas destes;

a é 1, 2, 3 ou 4;

(Z) e (Z') são independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo
 20 enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo arsênico, um grupo carbono, um grupo silício, um grupo germânio, um grupo estanho, um grupo chumbo, um grupo boro, um grupo alumínio, um grupo inorgânico, um grupo organometálico, ou um derivado substituído destes, qualquer
 25 um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, ou um haleto;

b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2;

L é selecionado de éteres, furanos e nitrilas;

d é 0, 1 ou 2;

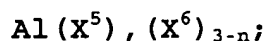
30 b) um óxido sólido tratado quimicamente que compreende

um óxido sólido tratado com um ânion de remoção de elétrons;

em que o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolitungstatos, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos mistos destes, ou misturas destes, e

o ânion de remoção de elétrons é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou qualquer combinação destes; e opcionalmente

c) um composto organo-alumínio com a seguinte fórmula:



em que (X^5) é um hidrocarbíl que possui de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; (X^6) é um alcóxido ou arilóxido, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive.

12. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o óxido sólido tratado quimicamente ainda compreende um metal ou íon metálico.

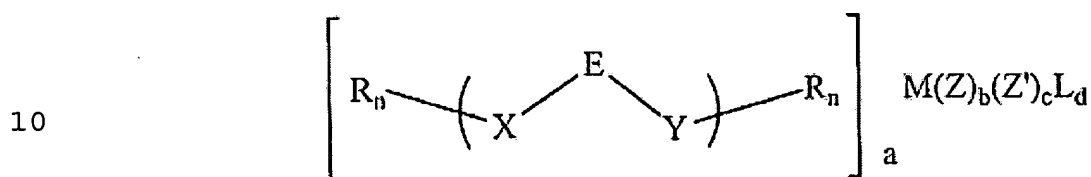
13. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o óxido sólido tratado quimicamente ainda compreende zinco, níquel, vanádio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, ou qualquer combinação destes.

14. Composição catalisadora, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o óxido sólido tratado quimicamente compreende uma alumina cloretada impregnada com zinco, alumina fluoretada impregnada com zinco, sílica-alumina cloretada impregnada

com zinco, sílica-alumina fluoretada impregnada com zinco, alumina sulfatada impregnada com zinco, ou qualquer combinação destes.

15 15. Composição catalisadora caracterizada por compreender:

a) um composto de metal de transição com a seguinte fórmula:



em que:

M é titânio, zircônio ou háfnio;

15 X é independentemente nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre;

Y é independentemente nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre;

20 cada substituinte R_n ou X ou Y é independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, ou um derivado substituído destes, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono;

25 um grupo de ligação divalente, E, que conecta X e Y, que compreende $P(NR)_2P$, $Ar(R)_wCH_2(R)_wAr$, $Ar(R)_wS(R)_wAr$, $C_2H_4NC(R)CH(R)C$, $Ar(R)_wCH_2N(R)C_2H_4N(R)CH_2Ar(R)_w$, $C_2H_4NHC_2H_4$, $C_2H_4N(R)C_2H_4$, $Si(R)(NR)_2(R)Si$, $C(R^1)C(R^2)C(R^1)$, $B(NR_2)(NR_2)B$, C_3H_6 , $C_2H_4OC_2H_4$, $CH_2(C_5H_3N)CH_2$, $C(R^2)C(R^3)C(R^2)$, $C(R^1)$ ou $CHAr(R)_w$,

30 em que R, R^1 , R^2 , R^3 ou R' é independentemente um alquil, cicloalquil, aril, aralquil, alquil substituído,

aril substituído ou aralquil substituído, qualquer um deles
 tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, em que Ar é um
 grupo aromático e $(R)_w$ é independentemente um grupo
 alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma
 5 combinação de grupos alifáticos e cíclicos, ou um derivado
 substituído destes, qualquer um deles tendo de 1 a cerca de
 20 átomos de carbono, e em que w é de 0-5;

a é 1, 2, 3 ou "Industrial Property Law 19039"4;

(Z) e (Z') são independentemente um grupo alifático,
 10 um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de
 grupos alifáticos e cíclicos, um grupo oxigênio, um grupo
 enxofre, um grupo nitrogênio, um grupo fósforo, um grupo
 arsênico, um grupo carbono, um grupo silício, um grupo
 germânio, um grupo estanho, um grupo chumbo, um grupo boro,
 15 um grupo alumínio, um grupo inorgânico, um grupo
 organometálico, ou um derivado substituído destes, qualquer
 um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; ou um
 haleto;

b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2;

20 L é selecionado de éteres, furanos e nitrilas;

d é 0, 1 ou 2;

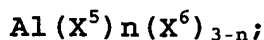
b) um óxido sólido tratado quimicamente que compreende
 um óxido sólido tratado com um ânion de remoção de
 elétrons, em que

25 o óxido sólido é sílica, alumina, sílica-alumina,
 fosfato de alumínio, heteropolitungstos, titânia,
 zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, óxidos mistos
 destes, ou misturas destes; e

o ânion de remoção de elétrons é fluoreto, cloreto,
 30 brometo, fosfato, triflato, bissulfato, sulfato, ou

combinações destes; e

c) um composto organo-alumínio com a seguinte fórmula:



em que (X^5) é um hidrocarbíl que possui de 1 a cerca
5 de 20 átomos de carbono; (X^6) é um alcóxido ou arilóxido,
qualquer um deles tendo de 1 a cerca de 20 átomos de
carbono, haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3,
inclusive.

16. Composição catalisadora, de acordo com a
10 reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o composto
organo-alumínio é trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio
(TEA), tripropilalumínio, dietilalumínio etóxido,
tributilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio,
triisobutilalumínio (TIBAL), cloreto de dietilalumínio, ou
15 qualquer combinação destes.

17. Composição catalisadora, de acordo com a
reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que a
proporção de peso do composto organo-alumínio em relação ao
óxido sólido tratado quimicamente é de cerca de 5:1 a cerca
20 de 1:1.000.

18. Composição catalisadora, de acordo com a
reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que a
proporção de peso do óxido sólido tratado quimicamente em
relação ao composto de metal de transição é de cerca de
25 10.000:1 a cerca de 1:1.

19. Composição catalisadora, de acordo com a
reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o óxido
sólido tratado quimicamente é alumina fluoretada, alumina
cloretada, alumina brometada, sílica-alumina fluoretada,
30 sílica-alumina cloretada, alumina sulfatada, sílica-alumina

sulfatada, ou uma combinação destes.

20. Processo para a produção da composição catalisadora da reivindicação 1, caracterizado por compreender o contato do composto de metal de transição e o
5 óxido sólido tratado quimicamente.

21. Processo para a polimerização de olefinas caracterizado por compreender o contato da composição catalisadora da reivindicação 1 com pelo menos um tipo de monômero de olefina em um reator de polimerização sob
10 condições adequadas para a produção de um polímero.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o monômero de olefina é etileno.

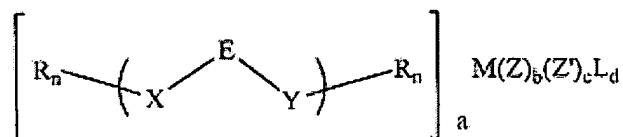
CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Esta invenção está relacionada ao campo das composições catalisadoras da polimerização de olefina, e aos métodos para a polimerização e copolimerização de
5 olefinas, incluindo métodos de polimerização com a utilização de uma composição catalisadora. Um aspecto desta invenção é a formação e o uso de uma composição catalisadora que compreende um composto de metal de transição e um ativador para processos de polimerização de
10 olefina.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de catalisador caracterizada por compreender:

a) um composto de metal de transição com a
5 seguinte fórmula:



onde:

10 M é titânio, zircônio, ou háfnio;

R_n é um grupo do alquil, do aril, do alcaril ou do arilaril que contem os átomos 1-20 de carbono;

n é 0 ou 1;

15 X são independentemente um elemento do grupo 15 ou do grupo 16;

E é um grupo construindo uma ponte sobre divalente que contem até 40 átomos, não contando o hidrogênio, que liga X e Y;

20 Y é independentemente um elemento do grupo 15 ou do grupo 16;

a é 1, 2, 3, ou 4;

Z é um grupo aniônico monovalente;

Z' é um o grupo aniônico monovalente;

b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2;

25 L é um ligante fornecedor neutro;

d é 0, 1 ou 2; e

b) um óxido contínuo químico-tratado.

2. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que X é
30 nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre.

3. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que Y é nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre.

4. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que (Z) e (Z') é independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifático e cíclicos, de um grupo do oxigênio, de um grupo do enxofre, de um grupo do nitrogênio, de um grupo do fósforo, de um grupo arsenic, de um grupo do carbono, de um grupo do silicone, de um grupo do germânio, de um grupo da lata, de um grupo da ligação, de um grupo do boro, de um grupo de alumínio, de um grupo inorgânico, de um grupo organometallic, ou de um derivative substituído disso, algum de que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; ou um halide.

5. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o óxido contínuo químico-tratado compreende um óxido contínuo tratado com um anion elétron-se retirando.

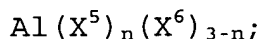
6. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o óxido contínuo é silicone, alumina, silicone-silica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolytungstates, uma argila, um titania, um zirconia, um magnesia, um boria, um óxido do zinco, óxidos misturados disso, ou misturas disso.

7. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o anion elétron-se retirando é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflate, bissulfato, sulfato, ou toda a combinação disso.

8. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que L é selecionado dos ethers, dos furans e dos nitriles.

9. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um aluminoxane, um composto do organoboron, um composto ionic de ionização, ou alguma combinação disso.

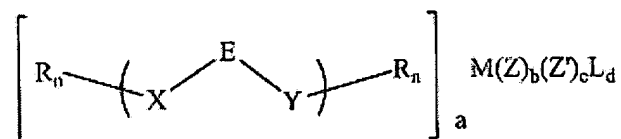
10. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um composto do organoaluminum com a seguinte fórmula:



onde (X5) é um hydrocarbyl que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X6) são um alkoxide ou um ariloxide, algum de que que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, a halide, ou a hydride; e n é um número de 1 a 3, inclusivo.

11. Composição de catalisador caracterizada por compreender:

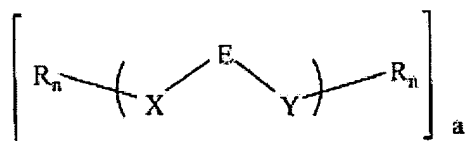
a) um composto de metal de transição com a seguinte fórmula:



onde:

25 M é titânio, zircônio, ou háfnio;

o grupo



30 é um grupo aniônico selecionado dos

cyclodiphosphazanes, bis-phenoxides-phenoxides?-
 ketoiminates N-n-alkoxy-, bis(phenoxy)diamides,
 diamidoamines? - Diketonates, cyclodisilazanes,
 anilidoboranes, diamides, diamides do tridentate, diamides
 5 do pyridine? - diketiminates? - os ketoiminates,
 amidinates, salicylaldiminates, substituíram os
 cyclodiphosphazanes, bis-phenoxides-phenoxides
 substituído?-ketoiminates N-n-alkoxy- substituídos,
 bis(phenoxy)diamides substituídos, diamidoamines
 10 substituídos?-Diketonates substituídos, cyclodisilazanes
 substituídos, anilidoboranes substituídos, diamides
 substituídos, diamides substituídos do tridentate, diamides
 substituídos do pyridine, substituídos? - diketiminates,
 substituídos? - ketoiminates, amidinates substituídos,
 15 salicylaldiminates substituídos, e misturas disso;

a é 1, 2, 3, ou 4;

(Z) e (Z') é independentemente um grupo alifático,
 um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de
 grupos alifático e cíclicos, de um grupo do oxigênio, de um
 20 grupo do enxofre, de um grupo do nitrogênio, de um grupo do
 fósforo, de um grupo arsenic, de um grupo do carbono, de um
 grupo do silicone, de um grupo do germânio, de um grupo da
 lata, de um grupo da ligação, de um grupo do boro, de um
 grupo de alumínio, de um grupo inorgânico, de um grupo
 25 organometallic, ou de um derivative substituído disso,
 algum de que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de
 carbono, ou um halide;

b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2;

L é selecionado dos ethers, dos furans e dos
 30 nitriles;

d é 0, 1, ou 2;

b) um óxido contínuo químico-tratado que compreende um óxido contínuo tratado com um anion elétron-retirando-se;

5 onde o óxido contínuo é silicone, alumina, silicone-silica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolytungstates, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido do zinco, óxidos misturados disso, ou misturas disso, e

10 o anion elétron-retirando-se são o fluoreto, o cloreto, o brometo, o fosfato, o triflate, o bissulfato, o sulfato, ou toda a combinação disso; e opcionalmente

c) um composto do organoaluminum com a seguinte fórmula:

15 $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n};$

 onde (X5) é um hydrocarbyl que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X6) são um alkoxide ou um ariloxide, algum de que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, a halide, ou a
20 hydride; e n é um número de 1 a 3, inclusivo.

12. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o óxido contínuo químico-tratado compreende ainda um metal ou um íon do metal.

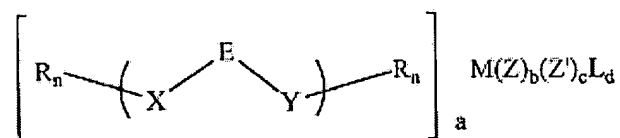
25 13. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o óxido contínuo químico-tratado compreende ainda o zinco, níquelar, o vanadium, a prata, o cobre, o gallium, a lata, o tungstênio, o molibdênio, ou a toda a combinação disso.

30 14. Composição do catalisador, de acordo com a

reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o óxido contínuo químico-tratado compreende zinco-impregnado chlorided o alumina, zinco-impregnado fluorided o alumina, zinco-impregnado chlorided o silicone-silica-alumina, zinco-impregnado fluorided o silicone-silica-alumina, o alumina sulfated zinco-impregnado, ou a toda a combinação disso.

15. Composição de catalisador caracterizada por compreender:

10 a) um composto do metal da transição com a seguinte fórmula:



15 onde;

M é titânio, zircônio, ou háfnio;

X são independentemente nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre;

Y é independentemente nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre;

20 cada substituent R_n em X ou Y, é independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifático e cíclicos, ou de um derivative substituído disso, algum de que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;

25 um grupo construindo uma ponte sobre divalente, um E, um X conectando e um Y, compreendendo P(NR)₂P, Ar(R)_wCH₂(R) guerra, de wS(R) de Ar(R) guerra, C₂H₄NC(R)CH(R)C, Ar(R) wCH₂N(R)C₂H₄N(R)CH₂Ar(R) w, C₂H₄NHC₂H₄, C₂H₄N(R)C₂H₄, Si(R)(NR) 2(R)Si,

$C(R_1)C(R_2)C(R_1)$, $B(NR_2)(NR_2)B$, C_3H_6 , $C_2H_4OC_2H_4$,
 $CH_2(C_5H_3N)CH_2$, $C(R_2)C(R_3)C(R_2)$, $C(R')$, ou $CHAr(R)w$,

onde R, R₁, R₂, R₃, ou R alifático e cíclico
 cíclico aromático alifático aromático ', é
 5 independentemente um alquil, um cycloalquil, um arilo, um
 aralquil, alquil substituído, arilo substituído, ou o
 aralquil substituído, algum de que que tem de 1 a
 aproximadamente 20 átomos de carbono, wherein Ar é um grupo
 e (R) w é independentemente um grupo, um grupo, um grupo,
 10 uma combinação grupos, ou a um derivative substituído
 disso, algum de que que tem de 1 a aproximadamente 20
 átomos de carbono, e a onde w é de 0-5;

a é 1, 2, 3, ou "lei da propriedade industrial
 19039"4;

15 (Z) e (Z') é independentemente um grupo alifático,
 um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de
 grupos alifático e cíclicos, de um grupo do oxigênio, de um
 grupo do enxofre, de um grupo do nitrogênio, de um grupo do
 fósforo, de um grupo arsenic, de um grupo do carbono, de um
 20 grupo do silicone, de um grupo do germânio, de um grupo da
 lata, de um grupo da ligação, de um grupo do boro, de um
 grupo de alumínio, de um grupo inorgânico, de um grupo
 organometallic, ou de um derivative substituído disso,
 algum de que que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de
 25 carbono; ou um halide;

b é 0, 1 ou 2, e c é 0, 1 ou 2;

L é selecionado dos ethers, dos furans e dos
 nitriles;

d é 0, 1, ou 2;

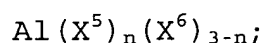
30 b) um óxido contínuo químico-tratado que

compreende um óxido contínuo tratou com um anion elétron-retirando-se, onde

o óxido contínuo é silicone, alumina, silicone-silica-alumina, fosfato de alumínio, heteropolytungstates, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido do zinco, óxidos misturados disso, ou as misturas disso; e

o anion elétron-retirando-se é fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflate, bissulfato, sulfato, ou combinações disso; e

c) um composto do organoaluminum com a seguinte fórmula:



onde (X⁵) é um hydrocarbyl que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X⁶) são um alkoxide ou um ariloxide, algum de que que tem de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, a halide, ou a hydride; e n é um número de 1 a 3, inclusivo.

16. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o composto do organoaluminum é triethylaluminum do trimethylaluminum (TMA) (CH₃), tripropylaluminum, ethoxide do diethylaluminum, tributylaluminum, hydride do disobutylaluminum, triisobutylaluminum (TIBAL), cloreto do diethylaluminum, ou toda a combinação disso.

17. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que a relação do peso do composto do organoaluminum ao óxido contínuo químico-tratado é de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:1000.

18. Composição do catalisador, de acordo com a

reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que a relação do peso do óxido contínuo químico-tratado ao composto do metal da transição é de aproximadamente 10.000:1 a aproximadamente 1:1.

5 19. Composição do catalisador, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o óxido contínuo químico-tratado é fluorided o alumina, chlorided o alumina, bromided o alumina, fluorided o silicone-silica-alumina, chlorided o silicone-silica-alumina, o alumina
10 sulfated, o silicone-silica-alumina sulfated, ou uma combinação disso.

 20. Processo para produzir a composição de catalisador da reivindicação 1 caracterizado por compreender contatar o composto de metal de transição e o
15 óxido contínuo químico-tratado.

 21. Processo para polimerizar olefinas caracterizado por compreender contactar a composição de catalisador da reivindicação 1 com ao menos um tipo de monômero do olefina em um reator da polimerização sob
20 circunstâncias apropriadas para produzir um polímero.

 22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o monômero do olefina é etileno.

CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Esta invenção relaciona-se ao campo de composições do catalisador da polimerização do olefina, e aos métodos para a polimerização e o copolymerization dos olefinas, incluindo métodos da polimerização usando uma composição do catalisador. Um aspecto desta invenção é a formação e o uso de uma composição do catalisador que compreende um composto do metal da transição e um ativador para processos da polimerização do olefina.