



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

(11) BR 112017019133-4 B1



(22) Data do Depósito: 10/03/2016

(45) Data de Concessão: 23/11/2021

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR SUPORTADO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA

(51) Int.Cl.: C08F 4/659; C08F 4/6592; C08F 210/16.

(30) Prioridade Unionista: 10/03/2015 US US 62/130,839.

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

(72) Inventor(es): RICHARD B. PANNELL; MICHAEL D. AWE.

(86) Pedido PCT: PCT US2016021746 de 10/03/2016

(87) Publicação PCT: WO 2016/145179 de 15/09/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/09/2017

(57) Resumo: São divulgados métodos de preparação de composições de catalisador suportado utilizando secagem por pulverização. As composições de catalisador suportado encontram uso na polimerização de olefinas.

“MÉTODOS PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR SUPORTADO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA”

Campo

[0001] A presente divulgação refere-se a composições de catalisador secas por pulverização, métodos para sua preparação e à sua utilização em processos para polimerizar olefinas. Em particular, a divulgação refere-se a composições de catalisador secas por pulverização compreendendo catalisadores do tipo metilalumoxano e metaloceno e/ou catalisadores de metal de transição de tipo convencional.

Fundamentos

[0002] Um dos principais focos da indústria de poliolefinas nos últimos anos tem sido o desenvolvimento de novos catalisadores que proporcionam produtos novos e melhorados. Os catalisadores de metal de transição, tais como, por exemplo, catalisadores de metaloceno, são agora amplamente utilizados para produzir polímeros de poliolefina, tais como polímeros de polietileno. Os catalisadores de metal de transição requerem geralmente um ativador ou cocatalisador a fim de alcançar níveis de atividade comercialmente aceitáveis. Ativadores exemplificativos incluem metilalumoxano (MAO) e ativadores moleculares ou cocatalisadores, tais como boranos ácidos de Lewis.

[0003] Além disso, para utilização em processos de polimerização formadores de partículas, tais como processos em fase gasosa, os catalisadores de metal de transição são tipicamente suportados em um carreador particulado. Muitas vezes, o catalisador de metal de transição suportado é utilizado na forma de um pó de fluxo livre que exige que o catalisador suportado seja seco por vácuo durante a fabricação

de modo a remover o diluente líquido no qual o catalisador é preparado. À escala comercial, onde o tamanho do lote do catalisador suportado pode ser da ordem de 200 kg de sólidos ou mais, a etapa de secagem a vácuo pode ser extremamente demorada, particularmente quando líquidos de ponto de ebulição relativamente alto, como o tolueno, devem ser removidos. WO 99/26989 descreve a preparação de um catalisador de metalloceno suportado de cerca de 550 kg de tamanho do lote, em que o catalisador é preparado em tolueno e depois seco a vácuo durante pelo menos 15 horas. WO 99/61486 descreve a preparação de um catalisador de metalloceno suportado também de cerca de 550 kg de tamanho de lote, em que o catalisador é seco a vácuo durante 15 horas. Tais longos tempos de secagem têm um claro impacto negativo na economia da produção de catalisadores.

[0004] Portanto, seria desejável proporcionar processos de baixo custo para a preparação de catalisadores de metal de transição suportados a grande escala, que também proporcionam catalisadores capazes de operar em um processo de polimerização com boa produtividade.

Sumário

[0005] A presente divulgação prevê um processo de menor custo para preparar composições de catalisador suportado para polimerização de olefinas em que o processo proporciona uma maneira mais rápida de secar grandes volumes da composição de catalisador suportado sem alterar a performance do catalisador. Em um aspecto, é proporcionado um método para produzir a composição de catalisador suportado para a polimerização de olefinas compreendendo as etapas de:

a) formar uma suspensão compreendendo um ou mais suportes particulados porosos, um ou mais compostos ativadores e um ou

mais compostos de catalisador em um ou mais diluentes líquidos;
e

b) secar por pulverização a suspensão para formar uma composição de catalisador suportado;

em que a etapa b) é realizada a uma taxa suficiente para produzir pelo menos 200 kg de composição de catalisador suportado em um período de 10 horas ou menos. A etapa de secagem por pulverização permite uma rápida secagem em grande escala da suspensão formada na etapa a) para produzir a composição de catalisador suportado com um tempo de processo em lote geral mais curto.

[0006] A etapa b) pode ser realizada a uma velocidade suficiente para produzir pelo menos 200 kg de composição de catalisador suportado em um período de 9 horas ou menos, ou 8 horas ou menos, ou 7 horas ou menos, ou 6 horas ou menos, ou 5 horas ou menos, ou 4 horas ou menos, ou 3 horas ou menos.

[0007] A formação da suspensão na etapa a) pode ser realizada em um período de 9 horas ou menos, ou 8 horas ou menos, ou 7 horas ou menos, ou 6 horas ou menos, ou 5 horas ou menos, ou 4 horas ou menos, ou 3 horas ou menos.

[0008] A composição de catalisador suportado pode ter um teor de líquido residual depois da secagem por pulverização de 10% em peso ou menos, ou 7% em peso ou menos, ou 5% em peso ou menos, ou 4% em peso ou menos, ou 3% em peso ou menos, ou 2% em peso ou menos.

[0009] A etapa b) pode ser realizada a uma taxa suficiente para produzir pelo menos 300 kg de composição de catalisador suportado, ou pelo menos 400 kg, ou pelo menos 500 kg, em um tempo de 10 horas ou menos.

[0010] Uma vantagem dos métodos atualmente descritos é que

a secagem da composição de catalisador suportado a níveis aceitáveis baixos de diluente residual pode ser obtida em tempos significativamente mais curtos do que com métodos convencionais de secagem a vácuo.

[0011] Por exemplo, uma composição de catalisador suportado com um tamanho de lote (teor total de sólidos) de cerca de 550 kg pode ser seca por pulverização a partir de uma suspensão de tolueno em cerca de 5 horas. Isto pode comparar-se a cerca de 15 horas de tempo de secagem utilizando secagem a vácuo convencional.

[0012] O tempo necessário para a etapa a) pode ser substancialmente o mesmo que o tempo necessário para a etapa b). O tempo necessário para a etapa a) pode estar dentro de 2 horas do tempo escolhido para a etapa b). O tempo necessário para a etapa a) pode estar dentro de 1 hora do tempo escolhido para a etapa b).

[0013] Além disso, e surpreendentemente, as composições de catalisador suportado, preparadas pelos métodos descritos anteriormente, podem ter atividades equivalentes ou superiores em polimerização de olefinas do que as composições de catalisador preparadas por métodos convencionais de secagem a vácuo.

[0014] A suspensão pode ter uma percentagem em peso de sólidos no diluente líquido entre cerca de 5% em peso e cerca de 60% em peso, ou entre cerca de 10% em peso e cerca de 50% em peso, ou entre cerca de 20% em peso e cerca de 40% em peso.

[0015] A suspensão pode ser seca por pulverização a uma taxa entre cerca de 100 kg/h e 1000 kg/h, ou entre cerca de 200 kg/h e cerca de 800 kg/h.

[0016] O suporte particulado poroso pode compreender um

óxido ou cloreto do Grupo 2, 3, 4, 5, 13 e 14 particulado. O suporte particulado poroso pode compreender uma sílica particulada. O suporte particulado poroso pode ser desidratado a uma temperatura elevada.

[0017] O suporte poroso particulado pode ter um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 500 μm , ou de cerca de 1 a cerca de 200 μm , ou de cerca de 1 a cerca de 50 μm , ou de cerca de 5 a cerca de 50 μm .

[0018] Um ou mais compostos ativadores podem compreender um composto organometálico. Um ou mais compostos ativadores podem compreender um alumoxano ou um ativador estequiométrico neutro ou iônico. Um ou mais compostos ativadores podem compreender metilalumoxano ou metilalumoxano modificado.

[0019] O diluente líquido pode compreender um hidrocarboneto alifático ou aromático. O diluente líquido pode compreender tolueno.

[0020] O um ou mais compostos de catalisador podem compreender um átomo de titânio, um zircônio ou um átomo de háfnio. A composição de catalisador suportado pode compreender dois ou mais compostos que compreendem um catalisador de titânio, um zircônio ou um átomo de háfnio.

[0021] O composto de catalisador pode compreender:
(pentametilciclopentadienil) (propilciclopentadienil) MX_2 ,
(tetrametilciclopentadienil) (propilciclopentadienil) MX_2 ,
(tetrametilciclopentadienil) (butilciclopentadienil) MX_2 ,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenil})_2\text{MX}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{tetra-hidroindenil})_2\text{MX}_2$,
(n-propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,
(n-butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,
(1-metil, 3-butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{fenil}))_2\text{MX}_2,$

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{fenil}))_2\text{MX}_2,$

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil) $\text{MX}_2,$

(butil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2,$

(propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2,$ e misturas dos mesmos,

em que M é Zr ou Hf, e X é selecionado de F, Cl, Br, I, Me, benzil, $\text{CH}_2\text{SiMe}_3,$ e C_1 a C_5 alquis ou alquenis.

[0022] O método pode compreender qualquer uma ou mais das características descritas acima em qualquer combinação.

[0023] Em um outro aspecto, é proporcionada uma composição de catalisador suportado para a polimerização de olefinas formada por qualquer um dos métodos anteriormente descritos.

[0024] Em um outro aspecto, é proporcionado um processo para polimerizar olefinas, o processo compreendendo:

contatar olefinas com uma ou mais composições de catalisador suportado preparadas por qualquer um dos métodos, como aqui descrito anteriormente, em um reator sob condições de polimerização para produzir um polímero ou copolímero de olefina

Descrição detalhada

[0025] Antes dos presentes compostos, componentes, composições e/ou métodos serem divulgados e descritos, deve ser entendido que, a menos que indicado de outra forma, esta invenção não se limita a compostos, componentes, composições, reagentes, condições de reação, ligandos, compostos de metal de transição ou semelhantes, como tal podem variar, a menos que especificado de outra forma. É também para ser compreendido que a terminologia utilizada aqui é para o propósito de descrever modalidades particulares apenas e não se destina a ser limitativa.

[0026] Deve também ser notado que, como utilizado na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares "um", "uma" e "o" incluem referentes plurais a menos que especificado de outra forma. Assim, por exemplo, a referência a "um átomo de halogênio", tal como em uma fração "substituída com um átomo de halogênio" inclui mais do que um átomo de halogênio, de tal modo que a porção pode estar substituída com dois ou mais átomos de halogênio, a referência a "um substituinte" inclui um ou mais substituintes, a referência a "um ligando" inclui um ou mais ligandos e outros semelhantes.

[0027] Tal como aqui utilizado, todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos e seus grupos são para a NOVA NOTAÇÃO publicada em HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, décima terceira edição, John Wiley & amp; Sons, Inc. (1997) (reproduzida com permissão da IUPAC), a não ser que seja feita referência ao formulário anterior da IUPAC indicado com algarismos romanos (também aparecendo no mesmo), ou a menos que indicado de outra forma.

[0028] São aqui divulgados métodos vantajosos para a preparação de composições de catalisador suportado para a polimerização de olefinas. Os métodos são caracterizados pelo fato de que utilizam a secagem por pulverização como uma etapa na preparação do catalisador. As composições de catalisador suportado podem ser preparadas em tempos muito mais curtos em relação aos métodos previamente descritos e são capazes de operar em um processo de polimerização continuamente com boa produtividade.

Catalisadores

[0029] Qualquer catalisador ou combinação de catalisadores

utilizados para polimerizar olefinas é adequado para utilização nos métodos da presente divulgação. O que se segue é uma discussão de vários catalisadores estabelecidos para efeitos de explicação e não de limitação.

Definições Gerais

[0030] Tal como aqui utilizado, uma "composição de catalisador suportado" inclui um ou mais compostos de catalisador utilizados para polimerizar olefinas e pelo menos um ativador ou, alternativamente, pelo menos um cocatalisador e pelo menos um suporte. A composição de catalisador suportado pode incluir qualquer número adequado de compostos de catalisador em qualquer combinação tal como aqui descrito, bem como qualquer ativador ou cocatalisador em qualquer combinação como aqui descrito. Uma "composição de catalisador" também pode conter um ou mais componentes adicionais conhecidos na técnica para reduzir ou eliminar a incrustação do reator, tais como aditivos de continuidade.

[0031] Tal como aqui utilizado, um "composto de catalisador" pode incluir qualquer composto que, quando ativado, é capaz de catalisar a polimerização ou a oligomerização de olefinas, em que o composto de catalisador compreende pelo menos um átomo do Grupo 3 a 12, e, opcionalmente, pelo menos, um grupo de saída ligado a eles.

Catalisadores convencionais

[0032] Os catalisadores convencionais são os catalisadores tradicionais de Ziegler-Natta e o catalisador de cromo tipo Phillips bem conhecido na técnica. Exemplos de catalisadores de metais de transição do tipo convencional são descritos nas Patentes US 4.115.639, 4.077.904 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 e 4.960.741. Os compostos de catalisador

de metal de transição do tipo convencional, que podem ser utilizados na presente invenção incluem, mas não estão limitados a compostos de metal de transição dos Grupos III a VIII da Tabela Periódica dos Elementos.

[0033] Estes catalisadores de metal de transição do tipo convencional podem ser representados pela fórmula: MR_x , onde M é um metal dos Grupos IIIB a VIII, de preferência o Grupo IVB, mais preferencialmente o titânio; R é um halogênio ou um grupo hidrocarbiloxi; e x é a valência do metal M. Exemplos não limitativos de R podem incluir alcóxi, fenóxi, brometo, cloreto e fluoreto. Os catalisadores de metal de transição do tipo convencional em que M é titânio podem incluir, mas não estão limitados a, $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ e $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

[0034] Os compostos de catalisador de metal de transição do tipo convencional com base em complexos doadores de elétrons de magnésio/titânio que são úteis na invenção são descritos, por exemplo, na Pat. U.S. 4.302.565 e 4.302.566. O derivado de $MgTiCl_6$ (etil acetato)₄ é um exemplo. O Pedido de Patente Britânica 2.105.355 descreve vários compostos de catalisador de vanádio do tipo convencional. Exemplos não limitativos de compostos de catalisador de vanádio do tipo convencional incluem tri-vanadil haletos, haletos de alcóxi e alcóxidos, tais como $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$ onde Bu=butil e $VO(OC_2H_5)_3$; tetra-haleto de vanádio e haletos de vanádio e alcóxi, tais como VCl_4 e $VCl_3(OBu)$; acetil acetatos de vanádio e vanadil e cloroacetil acetatos, tais como $V(AcAc)_3$ e $VOCl_2(AcAc)$ onde (AcAc) é um acetil acetato. Exemplos de compostos de catalisador de vanádio do tipo convencional são $VOCl_3$, VCl_4 e $VOCl_2--OR$ onde R é um radical hidrocarboneto, de preferência um radical

hidrocarboneto alifático ou aromático C₁ a C₁₀ tais como etil, fenil, isopropil, butil, propil, n-butil, isobutil, terc-butil, hexil, ciclo-hexil, naftil, etc. e acetil acetatos de vanádio.

[0035] Os compostos de catalisador de cromo do tipo convencional, frequentemente referidos como catalisadores do tipo Phillips, adequados para utilização na presente invenção podem incluir CrO₃, cromoceno, cromato de silil, cromil cloreto (CrO₂Cl₂), cromo-2-etil-hexanoato, acetilacetato de cromo (Cr(AcAc)₃), e semelhantes. Os exemplos não limitativos são divulgados, por exemplo, nas Patentes US 3.242.099 e 3.231.550.

[0036] Ainda outros compostos de catalisador de metal de transição do tipo convencional e sistemas catalisadores adequados para utilização na presente invenção são divulgados nas Patentes US 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 e 5.763.723 e EP-A2 0 416 815 A2 e EP-A1 0 420 436 publicadas. Os catalisadores de metal de transição do tipo convencional da invenção podem também ter a fórmula geral M'₁M"X_{2t} Y_u E, onde M' é Mg, Mn e/ou Ca; t é um número de 0,5 a 2; M" é um metal de transição Ti, V e/ou Zr; X é um halogênio, de preferência Cl, Br ou I; Y pode ser igual ou diferente e é halogênio, sozinho ou em combinação com oxigênio, --NR₂, --OR, --SR, --COOR, ou --OSOOR, em que R é um radical hidrocarbíl, em particular um radical alquil, aril, cicloalquil ou arilalquil, ânion acetilacetato em uma quantidade que satisfaz o estado de valência de M'; u é um número de 0,5 a 20; e é um composto doador de elétrons selecionado das seguintes classes de compostos: (a) ésteres de ácidos carboxílicos orgânicos; (b) álcoois; (c) éteres; (d) aminas; (e) ésteres de ácido carbônico; (f) nitris; (g) fosforamidas, (h) ésteres de ácido

fosfórico e fósforo, e (j) oxiclureto de fósforo. Exemplos não limitativos de complexos que satisfazem a fórmula acima incluem: $MgTiCl_5 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5 \cdot 6C_2H_5OH$, $MgTiCl_5 \cdot 100CH_3OH$, $MgTiCl_5$ tetra-hidrofurano, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 7C_6H_5CN$, $MgTi_2Cl_{12} \cdot 6C_6H_5COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_6 \cdot 6C_5H_5N$, $MgTiCl_5(OCH_3) \cdot 2CH_3COOC_2H_5$, $MgTiCl_5N(C_6H_5)_2 \cdot 3CH_3COOC_2H_5$, $MgTiBr_2Cl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, $MnTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$, $Mg_3V_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$, $MgZrCl_6 \cdot 4$ tetra-hidrofurano. Outros catalisadores podem incluir catalisadores catiônicos, tais como $AlCl_3$, e outros catalisadores de cobalto e ferro bem conhecidos na técnica.

[0037] Os compostos de catalisador de metal de transição do tipo convencional aqui descritos podem ser ativados com um ou mais dos cocatalisadores do tipo convencional descritos abaixo.

Cocatalisadores convencionais e outros componentes

[0038] Os compostos de cocatalisador do tipo convencional para os compostos de catalisador de metal de transição do tipo convencional acima podem ser representados pela fórmula $M^3M^4V X^2_c R^3_{b-c}$, em que M^3 é um metal do Grupo IA, IIA, IIB e IIIA da Tabela Periódica de Elementos; M^4 é um metal do Grupo IA da Tabela Periódica de Elementos; V é um número de 0 a 1; cada X^2 é qualquer halogênio; C é um número de 0 a 3; cada R^3 é um radical hidrocarboneto monovalente ou hidrogênio; B é um número de 1 a 4; e em que b menos c é pelo menos 1. Outros compostos de cocatalisador organometálico do tipo convencional para os catalisadores de metal de transição do tipo convencional acima têm a fórmula $M^3R^3_k$, onde M^3 é um metal do Grupo IA, IIA, IIB ou IIIA, tal como lítio, sódio, berílio, bário, boro, alumínio, zinco, cádmio e gálio; K é igual a 1, 2 ou 3 dependendo da

valência de M^3 cuja valência, por sua vez, depende normalmente do Grupo particular ao qual M^3 pertence; e cada R^3 pode ser qualquer radical hidrocarboneto monovalente.

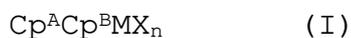
[0039] Exemplos de compostos de cocatalisador organometálico do tipo convencional do Grupo IA, IIA e IIIA úteis com os compostos de catalisador do tipo convencional descritos acima incluem, mas não estão limitados a, metil-lítio, butil-lítio, dihexilmercúrio, butilmagnésio, dietilcádmio, benzilpotássio, dietilzinco, tri-n-butilalumínio, di-isobutil-etilboro, dietilcadmio, di-n-butilzinco e tri-n-amilboro e em particular alquis de alumínio, hexilalumínio, trietilalumínio, trimetilalumínio e tri-isobutilalumínio. Outros compostos de cocatalisador do tipo convencional podem incluir mono-organoaletos e hidretos de metais do Grupo IIA e mono- ou di-organoaletos e hidretos de metais do Grupo IHA. Exemplos não limitativos de tais compostos de cocatalisador do tipo convencional podem incluir brometo de di-isobutilalumínio, dicloreto de isobutilboro, cloreto de metilmagnésio, cloreto de etilberilil, brometo de etilcálcio, hidreto de di-isobutilalumínio, hidreto de metilcadmio, hidreto de dietilboro, hidreto de hexilberilil, hidreto de dipropilboro, hidreto de octilmagnésio, hidreto de butilzinco, hidreto de dicloroboro, hidreto de di-bromo-alumínio e hidreto de bromocádmio. Os compostos de cocatalisador organometálico do tipo convencional são conhecidos dos versados na técnica e uma discussão mais completa destes compostos pode ser encontrado nas Patentes US 3.221.002 e 5.093.415.

Catalisadores de metaloceno

[0040] Os catalisadores de metaloceno podem incluir compostos de "meio sanduíche" (isto é, pelo menos um ligando)

e de "sanduíche completo" (isto é, pelo menos dois ligandos) com um ou mais ligandos de Cp (ciclopentadienil e ligandos isolobais a ciclopentadienil) ligados a pelo menos um átomo de metal do Grupo 3 a Grupo 12 e um ou mais grupo(s) de saída ligado(s) ao pelo menos um átomo de metal. Daqui em diante, estes compostos serão referidos como "metaloceno(s)" ou "composto(s) de catalisador de metaloceno."

[0041] O ou mais compostos de catalisador de metaloceno podem ser representados pela fórmula (I):



O átomo de metal "M" do composto de catalisador de metaloceno, tal como descrito ao longo do relatório descritivo e das reivindicações, pode ser selecionado do grupo que consiste nos átomos dos Grupos 3 a 12 e átomos do grupo dos lantanídeos; selecionado do grupo que consiste nos átomos dos Grupos 4, 5 e 6; Ti, Zr, Hf ou Zr. Os grupos ligados ao átomo de metal "M" são tais que os compostos descritos abaixo nas fórmulas e estruturas são neutros, a menos que indicado de outra forma. O(s) ligando(s) de Cp formam pelo menos uma ligação química com o átomo de metal M para formar o "composto de catalisador de metaloceno". Os ligandos de Cp são distintos dos grupos de saída ligados ao composto de catalisador pelo fato de não serem altamente suscetíveis a reações de substituição/abstração.

[0042] M é como descrito acima; cada X está quimicamente ligado a M; cada grupo Cp está quimicamente ligado a M; e n é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, e 1 ou 2.

[0043] Os ligandos representados por Cp^A e Cp^B na fórmula (I) podem ser os mesmos ou diferentes ligandos ou ligandos de ciclopentadienil isolados em ciclopentadienil, podendo um ou outro ou ambos ter heteroátomos e podendo um ou outro ou ambos

ser substituídos por um grupo R. Cp^A e Cp^B podem ser independentemente selecionados do grupo que consiste em ciclopentadienil, indenil, tetra-hidroindenil, fluorenil e derivados substituídos de cada um.

[0044] Independentemente, cada Cp^A e Cp^B de fórmula (I) podem ser não substituídos ou substituídos por qualquer um ou combinação de grupos substituintes R. Exemplos não limitativos de grupos substituintes R como utilizados na estrutura (I) incluem radicais de hidrogênio, hidrocarbís, hidrocarbís inferiores, hidrocarbís substituídos, hetero-hidrocarbís, alquis, alquis inferiores, alquis substituídos, heteroalquis, alquenis, alquenis inferiores, alquenis substituídos, heteroalquenis, alquinis, alquinis inferiores, alquinis substituídos, heteroalquinis, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxis, alquiltios, alquis tios inferiores, aril tios, tioxis, aris, aris substituídos, heteroaris, aralquis, aralquilenos, alcaris, alcarilenos, haletos, haloalquis, haloalquenis, haloalquinis, heteroalquis, heterociclos, teteroaris, grupos contendo heteroátomos, silis, boris, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquis, acil, arois, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonis, ariloxicarbonis, carbamois, alquil e dialquil-carbamoil, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, e combinações dos mesmos.

[0045] Exemplos mais particulares não limitativos de substituintes alquil R associados à fórmulas (i) incluem grupos metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, ciclopentil, ciclohexil, benzil, fenil, metilfenil e terc-butilfenil e semelhantes, incluindo todos os seus isômeros, por exemplo, butil terciário, isopropil e semelhantes. Outros radicais possíveis incluem alquis e aris substituídos, tais como, por

exemplo, radicais organometaloides substituídos com fluorometil, fluoroetil, difluoroetil, iodopropil, bromohexil, clorobenzil, hidrocarbíl, incluindo trimetilsilil, trimetilgermil, metildietilsilil e semelhantes, e radicais organometaloides substituídos com halocarbíl, incluindo tris(trifluorometil)silil, metilbis(difluorometil)silil, bromometildimetilgermil e semelhantes; e radicais de boro dissustituídos incluindo dimetilboro, por exemplo; e radicais do Grupo 15 dissustituídos, incluindo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicais do Grupo 16 incluindo metóxi, etóxi, propóxi, fenóxi, metilssulfeto e etilssulfeto. Outros substituintes R incluem olefinas, tais como, mas não se limitando a substituintes olefinicamente insaturados incluindo ligandos terminados em vinil, por exemplo 3-butenil, 2-propenil, 5-hexenil e semelhantes. Dois grupos R adjacentes, quando presentes, podem ser unidos para formar uma estrutura em anel tendo de 3 a 30 átomos selecionados do grupo que consiste em carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo, silício, germânio, alumínio, boro e combinações dos mesmos. Também, um grupo substituinte R, tal como 1-butanil pode formar uma associação de ligação ao elemento M.

[0046] Cada X na fórmula (I) pode ser selecionado independentemente do grupo que consiste em: qualquer grupo de saída, por exemplo, íons de halogênio, hidretos, hidrocarbís, hidrocarbís inferiores, hidrocarbís substituídos, heterohidrocarbís, alquis, alquis inferiores, alquis substituídos, heteroalquis, alquenis, alquenis inferiores, alquenis substituídos, heteroalquenis, alquenis inferiores, alquenis substituídos, heteroalquenis, alcoxís, alcoxís

inferiores, ariloxis, hidroxis, alquiltios, alquis tios inferiores, ariltio, tioxis, aris, aris substituídos, heteroaris, aralquis, aralquilenos, alcaris, alcarilenos, haletos, haloalquis, haloalquenis, haloalquinis, heteroalquis, heterociclos, heteroaris, grupos contendo heteroátomos, silis, boris, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquis, acis, arois, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonis, ariloxicarbonis, carbamois, alquil- e dialquil-carbamois, aciloxis, acilaminos, aroilaminos e combinações dos mesmos. X também pode ser C₁ a C₁₂ alquis, C₂ a C₁₂ alquenis, C₆ a C₁₂ aris, C₇ a C₂₀ alquilaris, C₁ a C₁₂ alcoxis, C₆ a C₁₆ ariloxis, C₇ a C₁₈ alquilariloxis, C₁ a C₁₂ fluoroalquis, C₆ a C₁₂ fluoroaris, e C₁ a C₁₂ hidrocarbonetos contendo heteroátomos e derivados substituídos dos mesmos. X pode também ser selecionado de hidreto, íons de halogênio, C₁ a C₆ alquis, C₂ a C₆ alquenis, C₇ a C₁₈ alquilaris, C₁ a C₆ alcoxis, C₆ a C₁₄ ariloxis, C₇ a C₁₆ alquilariloxis, C₁ a C₆ alquilcarboxilatos, C₁ a C₆ alquilcarboxilatos fluorados, C₆ a C₁₂ arilcarboxilatos, C₇ a C₁₈ alquilarilcarboxilatos, C₁ a C₆ fluoroalquis, C₂ a C₆ fluoroalquenis, e C₇ a C₁₈ fluoroalquilaris. X também pode ser selecionado de hidreto, cloreto, fluoreto, metil, fenil, fenóxi, benzóxi, tosil, fluorometis e fluorofenis. X pode ser selecionado de C₁ a C₁₂ alquis, C₂ a C₁₂ alquenis, C₆ a C₁₂ aris, C₇ a C₂₀ alquilaris, C₁ a C₁₂ alquis substituídos, C₆ a C₁₂ aris substituídos, C₇ a C₂₀ alquilaris substituídos e C₁ a C₁₂ alquis contendo heteroátomo, C₁ a C₁₂ aris contendo heteroátomo e C₁ a C₁₂ alquilaris contendo heteroátomo; cloreto, flúor, C₁ a C₆ alquis, C₂ a C₆ alquenis, C₇ a C₁₈ alquilaris, C₁ a C₆ alquis halogenados, C₂ a C₆ alquenis, e C₇ a C₁₈ alquilaris halogenados. X pode ser selecionado de

fluoreto, metil, etil, propil, fenil, metilfenil, dimetilfenil, trimetilfenil, fluorometis (mono-, di- e trifluorometis) e fluorofenis (mono-, di-, tri-, tetra- e pentafluorofenis).

[0047] O composto e/ou componente de catalisador de metaloceno inclui os de fórmula (I) onde Cp^A e Cp^B são unidos entre si por pelo menos um grupo de ligação em ponte, (A), de modo que a estrutura é representada pela fórmula (II):



[0048] Estes compostos em ponte representados pela fórmula (II) são conhecidos como "metalocenos em ponte". Cp^A , Cp^B , X e n são como definidos acima para a fórmula (I); em que cada ligando de Cp está quimicamente ligado a M, e (A) está ligado quimicamente a cada Cp. Exemplos não limitativos do grupo de ligação em ponte (A) incluem alquis divalentes, alquis inferiores divalentes, alquis divalentes substituídos, heteroalquis divalentes, alquenis divalentes, alquenis inferiores divalentes, alquenis divalentes substituídos, heteroalquenis divalentes, alquinis divalentes, alquinis inferiores divalentes, alquinis substituídos divalentes, heteroalquinis divalentes, alcóxis divalentes, alcóxis inferiores divalentes, arilóxis divalentes, alquis divalentes, alquil tios inferiore divalentes, ariltios divalentes, aris divalentes, aris substituídos divalentes, heteroaris divalentes, aralquis divalentes, aralquilenos divalentes, haloalquis divalentes, haloalquenis divalentes, haloalquinis divalentes, hetoalquis divalentes, heterociclos divalentes, heteroaris divalentes, grupos contendo heteroátomos divalentes, hidrocarbís divalentes, hidrocarbís inferiores divalentes, hidrocarbís divalentes substituídos,

heterohidrocarbais divalentes, silis divalentes, boris divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, amins divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Exemplos adicionais não limitativos do grupo de ligação em ponte A incluem grupos hidrocarboneto divalentes contendo pelo menos um átomo do Grupo 13 a 16, tal como, mas não limitado a, pelo menos um de um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio e estanho e combinações dos mesmos; onde o heteroátomo também pode ser C₁ a C₁₂ alquil ou aril substituído para satisfazer a valência neutra. O grupo de ligação em ponte (A) pode também conter grupos substituintes R como definido acima para a fórmula (I), incluindo radicais de halogênio e ferro. Exemplos mais particulares não limitativos do grupo de ligação em ponte (A) são representados por C₁ a C₆ alquilenos, C₁ a C₆ alquilenos substituídos, oxigênio, enxofre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R')₂Si(R'₂)-, R'₂Ge=, R'P= (em que "=" representa duas ligações químicas), em que R' é selecionado independentemente do grupo que consiste em hidreto, hidrocarbail, hidrocarbail substituído, halocarbil, halocarbil substituído, organometaloide substituído com hidrocarbail, organometaloide substituído com halocarbil, boro dissustituído, átomos do Grupo 15 dissustituídos, átomos do Grupo 16 substituídos e radical halogênio; e em que dois ou mais R' podem ser unidos para formar um anel ou sistema de anel. O composto de catalisador de metalloceno em ponte de fórmula (II) pode ter dois ou mais grupos de ligação em ponte (A).

[0049] Outros exemplos não limitativos do grupo de ligação em ponte (A) incluem metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-

dimetiletileno, 1,2-difeniletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, dimetilsilil, dietilsilil, metiletilsilil, trifluorometilbutilsilil, bis(trifluorometil)silil, di(n-butil)silil, di(n-propil)silil, di(i-propil)silil, di(n-hexil)silil, diciclohexilsilil, difenilsilil, ciclo-hexilfenilsilil, t-butilciclo-hexilsilil, di(t-butilfenil)silil, di(p-tolil)silil e as porções correspondentes, em que o átomo de Si é substituído por um átomo de Ge ou um átomo de C; dimetilsilil, dietilsilil, dimetilgermil e dietilgermil.

[0050] O grupo de ligação em ponte (A) pode também ser cíclico, compreendendo, por exemplo, 4 a 10, de 5 a 7 membros em anel. Os membros em anel podem ser selecionados dos elementos mencionados acima, a partir de um ou mais de B, C, Si, Ge, N e O. Exemplos não limitativos de estruturas em anel que podem estar presentes como ou parte da porção de ligação em ponte são ciclobutilideno, ciclo-pentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclo-octilideno e os anéis correspondentes em que um ou dois átomos de carbono são substituídos por pelo menos um de Si, Ge, N e O, em particular, Si e Ge. O arranjo de ligação entre o anel e os grupos Cp pode ser cis-, trans- ou uma combinação.

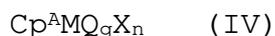
[0051] Os grupos de ligação em ponte cíclica (A) podem ser saturados ou insaturados e/ou transportar um ou mais substituintes e/ou estar fundidos com uma ou mais outras estruturas em anel. Se estiverem presentes, um ou mais substituintes podem ser selecionados do grupo que consiste em hidrocarbíl (por exemplo, alquil, tal como metil) e halogênio (por exemplo, F, Cl). O um ou mais grupos Cp aos quais as frações de ligação cíclica acima podem facultativamente

fundir-se podem ser saturados ou insaturados e são selecionados do grupo que consiste naqueles que têm 4 a 10, mais particularmente 5, 6 ou 7 membros em anel (selecionados do grupo que consiste em C, N, O e S) tais como, por exemplo, ciclopentil, ciclo-hexil e fenil. Além disso, essas estruturas em anel podem ser, elas próprias, fundidas, tais como, por exemplo, no caso de um grupo naftil. Além disso, essas estruturas em anel (opcionalmente fundidas) podem transportar um ou mais substituintes. Exemplos ilustrativos, não limitativos destes substituintes são grupos hidrocarbíl (particularmente alquil) e átomos de halogênio.

[0052] Os ligandos de Cp^A e Cp^B de fórmula (I) e (II) podem ser diferentes uns dos outros ou iguais entre si.

[0053] Os componentes de catalisador de metalloceno podem incluir compostos de metalloceno mono-ligandos (por exemplo, componentes de catalisador de mono ciclopentadienil) tal como descrito em WO 93/08221, por exemplo, que é aqui incorporado por referência.

[0054] O pelo menos um composto de catalisador de metalloceno pode ser um metalloceno em "meio sanduíche" não ligado em ponte representado pela fórmula (IV):



em que Cp^A é definido como para os grupos Cp em (I) e é um ligando que está ligado a M; cada Q está independentemente ligado a M; Q também está ligado a Cp^A; X é um grupo de saída como descrito acima em (I); N varia de 0 a 3, ou é 1 ou 2; Q varia de 0 a 3, ou é 1 ou 2. Cp^A pode ser selecionado do grupo que consiste em ciclopentadienil, indenil, tetra-hidroindenil, fluorenil, a versão substituída dos mesmos e combinações dos mesmos.

[0055] Na fórmula (IV), Q é selecionado do grupo que consiste em ROO⁻, RO⁻, R(O)⁻, -NR⁻, -CR₂⁻, -S⁻, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂, -H, e grupos aril substituídos e não substituídos, em que R é selecionado do grupo que consiste em hidrocarbís, hidrocarbís inferiores, hidrocarbís substituídos, hetero-hidrocarbís, alquis, alquis inferiores, alquis substituídos, heteroalquis, alquenis, alquenis inferiores, alquenis substituídos, heteroalquenis, alquínis, alquínis inferiores, alquínis substituídos, heteroalquínis, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxis, alquiltio, alquis tios inferiores, ariltios, aris tióxis, arils substituídos, heteroaris, aralquis, aralquilenos, alcaris, alcarilenos, haletos, haloalquis, haloalquenis, haloalquínis, heteroalquils, heterociclos, heteroarils, grupos contendo heteroátomos, silis, boris, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquis, acis, arois, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonis, ariloxicarbonis, carbamois, alquil- e dialquil-carbamois, acilóxi, acilaminos, aroilaminos e combinações dos mesmos. R pode ser selecionado de C₁ a C₆ alquis, C₆ a C₁₂ aris, C₁ a C₆ alquilaminas, C₆ a C₁₂ alquilarilaminas, C₁ a C₆ alcoxis, e C₆ a C₁₂ ariloxis. Exemplos não limitativos de Q incluem C₁ a C₁₂ carbamatos, C₁ a C₁₂ carboxilatos (por exemplo, pivalato), C₂ a C₂₀ alis, e C₂ a porções de C₂₀ heteroalil.

[0056] Descrevem-se de outro modo, os metalocenos de "meio sanduíche" acima podem ser descritos como na fórmula (II), tal como descrito, por exemplo, em U.S. 6.069.213:



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

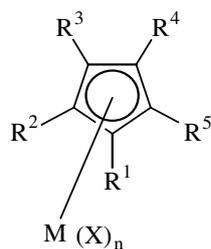
Q₂GZ forma uma unidade de ligando polidentado (por exemplo,

pivalato), em que pelo menos um dos grupos Q forma uma ligação com M, e é definido de tal modo que cada Q é independentemente selecionado do grupo que consiste em -O-, -NR-, -CR₂- e -S-; G é carbono ou silício; e Z é selecionado do grupo que consiste em R, -OR, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂, e hidreto, desde que quando Q é -NR-, então Z é selecionado do grupo que consiste em -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂; e desde que a valência neutra para Q seja satisfeita por Z; e em que cada R é independentemente selecionado do grupo que consiste em hidrocarbais, hidrocarbais inferiores, hidrocarbais substituídos, heterohidrocarbais, alquis, alquis inferiores, alquis substituídos, heteroalquis, alquenis, alquenis inferiores, alquenis substituídos, heteroalquenis, alquinis, alquinis inferiores, alquinis substituídos, heteroalquinis, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidróxis, alquiltios, alquis tios inferiores, ariltios, tióxis, aris, aris substituídos, heteroaris, aralquis, aralquilenos, alcaris, alcarilenos, haletos, haloalquis, haloalquenis, haloalquinis, heteroalquis, heterociclos, heteroaris, grupos contendo heteroátomos, silis, boris, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquis, acis, arois, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonis, ariloxicarbonis, carbamoil, alquil-e dialquil-carbamois, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e combinações dos mesmos. R pode ser selecionado do grupo que consiste em grupos C₁ a C₁₀ contendo heteroátomos, C₁ a C₁₀ alquis, C₆ a C₁₂ aris, C₆ a C₁₂ alquilaris, C₁ a C₁₀ alcoxis, e C₆ a C₁₂ ariloxis; n pode ser 1 ou 2; T é um grupo de ligação em ponte selecionado do grupo que consiste em C₁ a C₁₀ alquilenos, C₆ a C₁₂ arilenos e grupos C₁ a C₁₀ contendo átomos, e C₆ a grupos C₁₂ heterocíclicos; em que

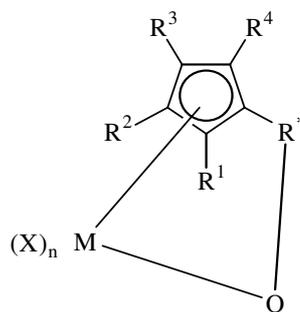
cada grupo T liga em ponte grupos "Cp^AM(Q₂GZ)X_n" adjacentes, e é quimicamente ligado a grupos Cp^A ;

m pode ser um número inteiro de 1 a 7; ou m pode ser um número inteiro de 2 a 6.

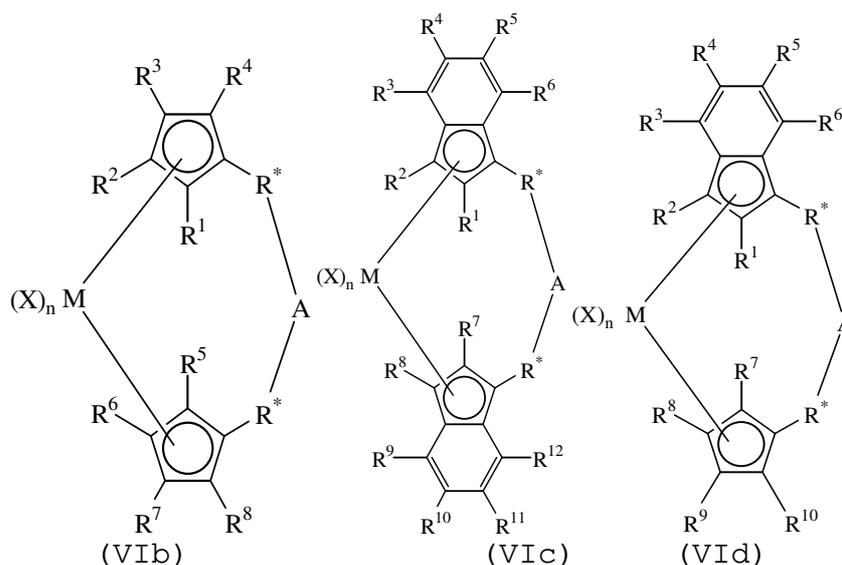
[0057] O composto de catalisador de metalloceno pode ser descrito mais particularmente nas estruturas (VIa), (VIb), (VIc), (VIe), e (VI f):



(VIa-i)



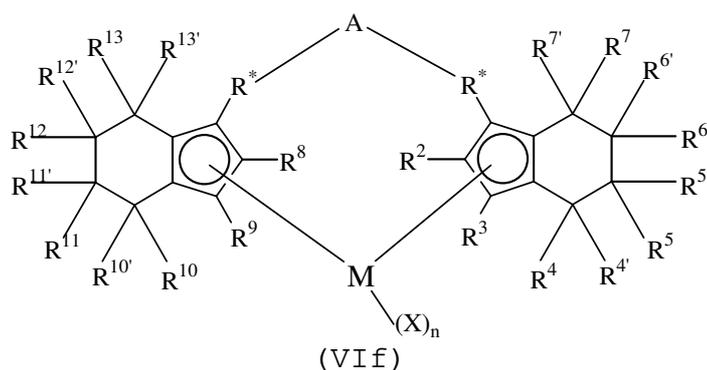
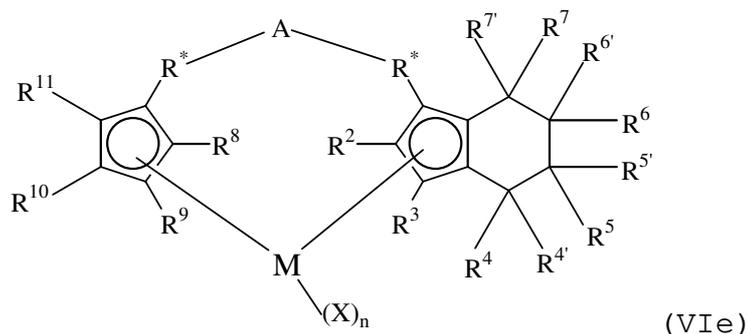
(VIa-ii)



(VIb)

(VIc)

(VI d)



em que nas estruturas (VIa) a (VIIf), M é selecionado do grupo que consiste nos átomos do Grupo 3 ao Grupo 12, selecionados do grupo que consiste nos átomos do Grupo 3 ao Grupo 10, selecionados do grupo que consiste nos átomos do Grupo 3 ao Grupo 6, selecionados do grupo que consiste em átomos do Grupo 4, selecionados do grupo que consiste em Zr e Hf ou é Zr; em que Q em (VIa) a (VIIf) é selecionado do grupo que consiste em hidrocarbais, hidrocarbais inferiores, hidrocarbais substituídos, heterohidrocarbais, alquis, alquis inferiores, alquis substituídos, heteroalquis, alquenis, alquenis inferiores, alquenis substituídos, heteroalquenis, alquinis, alquins inferiores, alquinis substituídos, heteroalquinis, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidróxis, alquiltios, alquis tios inferiores, ariltios, tióxis, aris, aris substituídos, heteroaris, aralquis, aralquilenos, alcaris, alcarilenos, haletos, haloalquis, haloalquenis, haloalquinis, heteroalquis, heterociclos, heteroaris, grupos contendo heteroátomos, silis,

boris, fosfinos, fosfinas, aminos, amins, cicloalquis, acis, arois, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonis, ariloxicarbonis, carbamois, alquil- e dialquil-carbamoil, acilóxis, acilaminos, aroilaminos, alquilenos, arils, arilenos, alcóxis, arilóxis, amins, arilaminas (por exemplo., piridil) alquilaminas, fosfinas, alquifosfinas, alquis substituídos, aris substituídos, alcóxis substituídos, arilóxis substituídos, amins substituídas, alquilaminas substituídas, fosfinas substituídas, alquifosfinas substituídas, carbamatos, heteroalis, carboxilatos (exemplos não limitativos de carbamatos e carboxilatos adequados incluem trimetilacetato, trimetilacetato, metilacetato, p-toluato, benzoato, dietilcarbamato e dimetilcarbamato), alquis fluorados, aris fluorados e alquilcarboxilatos fluorados; em que os grupos saturados que definem Q podem compreender de 1 a 20 átomos de carbono; e em que os grupos aromáticos podem compreender de 5 a 20 átomos de carbono; em que R* pode ser selecionado a partir de alquis divalentes, alquis inferiores divalentes, alquis divalentes substituídos, heteroalquis divalentes, alquenis divalentes, alquenis inferiores divalentes, alquenis substituídos divalentes, heteroalquenis divalentes, alquinis divalentes, alquinis inferiores divalentes, alquinis substituídos divalentes, heteroalquinis divalentes, alcóxis divalentes, alcóxis divalentes, arilóxis divalentes, alquis divalentes, alquil tios inferiores divalentes, ariltios divalentes, aris divalentes, aris substituídos divalentes, heteroaris divalentes, aralquis divalentes, aralquilenos divalentes, aralquis divalentes, alcaris divalentes, haloalquis divalentes, haloalquenis divalentes, haloalquinis

divalentes, heteroalquis divalentes, heterociclos divalentes, heteroarais divalentes, grupos contendo heteroátomos divalentes, hidrocarbais divalentes, hidrocarbais divalentes inferiores, hidrocarbais divalentes substituídos, heterohidrocarbais divalentes, silis divalentes, boris divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Adicionalmente, R* pode ser do grupo de hidrocarbilenos divalentes e hidrocarbilenos contendo heteroátomos, selecionados do grupo que consiste em alquilenos, alquilenos substituídos e hidrocarbilenos contendo heteroátomos, selecionados do grupo que consiste em C₁ a C₁₂ alquilenos, C₁ a C₁₂ alquilenos substituídos, e C₁ a C₁₂ hidrocarbilenos contendo heteroátomos, ou selecionado do grupo que consiste em C₁ a C₄ alquilenos. Ambos os grupos R * podem ser iguais nas estruturas (Vlf).

[0058] A é como descrito acima para (A) na estrutura (II), e mais particularmente, selecionado do grupo consistindo em uma ligação química, -O-, -S-, -SO₂-, -NR-, =SiR₂, =GeR₂, =SnR₂, -R₂SiSiR₂-, RP=, C₁ a C₁₂ alquilenos, C₁ a C₁₂ alquilenos substituídos, C₄ a C₁₂ hidrocarbonetos cíclicos divalentes e grupos aril substituídos e não substituídos; ou selecionado do grupo que consiste em C₅ a C₈ hidrocarboneto cíclicos, -CH₂CH₂-, =CR₂ e =SiR₂; em que R é selecionado do grupo que consiste em alquis, cicloalquis, arais, alcóxis, fluoroalquis e hidrocarbonetos contendo heteroátomos; R é selecionado do grupo que consiste em C₁ a C₆ alquis, fenis substituídos, fenil e C₁ a C₆ alcóxis; ou R é selecionado do grupo que consiste em metóxi, metil, fenóxi e fenil; ou A pode estar ausente, caso em que cada R* é definido como para R¹-R¹³; cada X é como

descrito acima em (I); N é um número inteiro de 0 a 4, ou de 1 a 3, ou de 1 ou 2; e R¹ a R¹³ são independentemente: selecionados do grupo que consiste em radicais de hidrogênio, hidrocarbais, hidrocarbais inferiores, hidrocarbais substituídos, heterohidrocarbais, alquis, alquis inferiores, alquis substituídos, heteroalquis, alquenis, alquenis inferiores, alquenis substituídos, heteroalquenis, alquinis, alquinis inferiores, alquinis substituídos, heteroalquinis, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidróxis, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tióxis, aris, aris substituídos, heteroaris, aralquis, aralquilenos, alcaris, alcarilenos, haletos, haloalquis, haloalquenis, haloalquinis, heteroalquis, heterociclos, heteroaris, grupos contendo heteroátomos, silis, boris, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquis, acis, arois, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonis, ariloxicarbonis, carbamois, alquil- e dialquil-carbamoil, acilóxis, acilaminos, aroilaminos. a R¹³ também podem ser selecionados independentemente de C₁ a C₁₂ alquis, C₂ a C₁₂ alquenis, C₆ a C₁₂ aris, C₇ a C₂₀ alquilaris, C₁ a C₁₂ alcóxis, C₁ a C₁₂ fluoroalquis, C₆ a C₁₂ fluoroaris, e C₁ a C₁₂ hidrocarbonetos contendo heteroátomos e derivados substituídos dos mesmos; selecionado do grupo que consiste em radical hidrogênio, radical flúor, radical cloro, radical bromo, C₁ a C₆ alquis, C₂ a C₆ alquenis, C₇ a C₁₈ alquilaris, C₁ a C₆ fluoroalquis, C₂ a C₆ fluoroalquenis, C₇ a C₁₈ fluoroalquilaris; ou radical hidrogênio, radical flúor, radical cloro, metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil, butilo terciário, hexil, fenil, 2,6-di-metilfeno e grupos 4-terc-butilfeno; em que os grupos R adjacentes podem formar um anel, saturado, parcialmente saturado ou

completamente saturado.

[0059] A estrutura do componente de catalisador de metalloceno representado por (VIa) pode assumir muitas formas, tal como descrito, por exemplo, US 5.026.798, US 5.703.187 e US 5.747.406, incluindo um dímero ou estrutura oligomérica, tal como descrito, por exemplo, US 5.026.798 e US 6.069.213.

[0060] Para o metalloceno representado em (VIId), R¹ e R² formam um sistema em anel de carbono de 6 membros conjugado que pode ou não ser substituído.

[0061] É contemplado que os compostos de catalisadores de metalloceno descritos acima incluem seus isômeros estruturais ou óticos ou enantioméricos (mistura racêmica), ou podem ser um enantiômero puro.

[0062] Tal como aqui utilizado, um composto de catalisador de metalloceno único, em ponte, assimetricamente substituído tendo um isômero racêmico e/ou meso isômero não constitui, por si só, pelo menos dois compostos de catalisador de metalloceno em ponte, diferentes.

[0063] O "composto de catalisador de metalloceno" pode compreender qualquer combinação das características acima descritas.

[0064] Compostos e catalisadores de metalloceno são conhecidos na técnica e qualquer um ou mais podem ser aqui utilizados. Os metallocenos adequados incluem, mas não estão limitados a todos os metallocenos divulgados e referenciados nas Patentes U.S. citadas acima, bem como os divulgados e referenciados nas Patentes US 7.179.876, 7.169.864, 7.157.307, 6.958.306, 6.885.489, 6.689.847, Publicação de Pedido de Patente US 2007/0055028, e Pedidos PCT publicados WO 97/22635, WO 00/699/22, WO 01/30860, WO 01/30861, WO 02/46246, WO

02/50088, WO 04/026921, e WO 06/019494, todos aqui totalmente incorporados por referência. Catalisadores adicionais adequados para utilização aqui incluem os referidos nas Patentes U.S. 6.309.997, 6.265.338, Publicação de Pedido de Patente U.S. 2006/019925 e os seguintes artigos: Chem Rev 2000, 100, 1253, Resconi; Chem Rev. 2003, 103, 283; Chem Eur. J. 2006, 12, 7546 Mitsui; J Mol Catal A 2004, 213, 141; Macromol Chem Phys, 2005, 206, 1847; e J Am Chem Soc 2001, 123, 6847.

Catalisadores contendo o Grupo 15

[0065] A composição de catalisador suportado pode incluir um ou catalisadores de metalloceno como descrito acima e/ou outros catalisadores de poliolefina convencionais, bem como catalisadores contendo átomos do Grupo 15 descritos abaixo.

[0066] Os "catalisadores contendo o átomo do Grupo 15" ou os "catalisadores contendo o Grupo 15" podem incluir complexos dos átomos de metal do Grupo 3 a 12, em que o átomo de metal é de 2 a 8 coordenadas, a porção de coordenação ou as porções incluindo pelo menos dois átomos do Grupo 15 e até quatro átomos do Grupo 15. O componente de catalisador contendo o Grupo 15 pode ser um complexo de um metal do Grupo 4 e de um a quatro ligandos de tal modo que o metal do Grupo 4 seja pelo menos 2 coordenadas, a porção ou porções de coordenação incluindo pelo menos dois nitrogênios. Os compostos contendo o Grupo 15 representativo são divulgados, por exemplo, em WO 99/01460, EP A1 0 893 454, Patentes US 5.318.935, 5.889.128, 6.333.389 B2 e 6.271.325 B1.

[0067] Os componentes de catalisador contendo o Grupo 15 podem incluir complexos de imino-fenol do Grupo 4, complexos de bis(amida) do Grupo 4 e complexos de piridil-amida do Grupo 4 que são ativos para a polimerização de olefinas em qualquer

extensão.

[0068] Os componentes de catalisador contendo o Grupo 15 podem incluir $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{fenil}))_2\text{MX}_2$, e $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{fenil}))_2\text{MX}_2$, em que M é Zr ou Hf, e X é selecionado de F, Cl, Br, I, Me, benzil, CH_2SiMe_3 , e C_1 a C_5 alquils ou alquenis.

[0069] O componente de catalisador contendo o Grupo 15 pode incluir um composto de bisamida, tal como $[(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$.

Catalisadores mistos

[0070] Adicionalmente, um tipo de composto de catalisador descrito acima pode ser combinado com outro tipo de composto de catalisador aqui descrito com um ou mais ativadores ou métodos de ativação descritos abaixo.

[0071] É ainda contemplado que outros catalisadores podem ser combinados com os compostos de catalisador de metalloceno aqui descritos. Por exemplo, ver Patentes US 4.937.299, 4.935.474, 5.281.679, 5.359.015, 5.470.811, e 5.719.241.

[0072] Adicionalmente, um ou mais compostos catalisador de metalloceno ou sistemas de catalisador podem ser utilizados em combinação com um ou mais compostos de catalisador do tipo convencional ou sistemas de catalisador. Exemplos não limitativos de catalisadores mistos e sistemas de catalisador estão descritos nas Patentes US 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 e 5.767.031 e PCT WO 96/23010 publicado em 1 de agosto de 1996.

[0073] É ainda contemplado que dois ou mais catalisadores de metal de transição do tipo convencional possam ser combinados com um ou mais cocatalisadores do tipo

convencional. Exemplos não limitativos de catalisadores mistos de metal de transição do tipo convencional são descritos, por exemplo, nas Patentes US 4.154.701, 4.210.559, 4.263.422, 4.672.096, 4.918.038, 5.198.400, 5.237.025, 5.408.015 e 5.420.090.

Ativadores e métodos de ativação para compostos de catalisador

[0074] Um ativador é definido em sentido lato como qualquer combinação de reagentes que aumenta a velocidade à qual um composto de metal de transição oligomeriza ou polimeriza monômeros insaturados, tais como olefinas. Os compostos de catalisador podem ser ativados para a oligomerização e/ou catálise de polimerização de qualquer maneira suficiente para permitir a coordenação ou oligomerização catiônica e/ou polimerização.

[0075] Adicionalmente, o ativador pode ser uma base de Lewis, tal como, por exemplo, dietil éter, dimetil éter, etanol ou metanol. Outros ativadores que podem ser utilizados incluem os descritos em WO 98/07515, tal como fluoroaluminato de tris (2,2',2"-nafafluorobifenil).

[0076] Podem ser utilizadas combinações de ativador. Por exemplo, alumoxanos e ativadores ionizantes podem ser utilizados em combinações ver, por exemplo, EP-B1 0 573 120, WO 94/07928 e WO 95/14044 e Patentes US 5.153.157 e 5.453.410. WO 98/09996 descreve a ativação de compostos de catalisador de metaloceno com percloratos, periodatos e iodatos incluindo seus hidratos. WO 98/30602 e WO 98/30603 descrevem a utilização de lítio (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato). 4THF como um ativador para um composto de catalisador de metaloceno. WO 99/18135 descreve a utilização de ativadores de organo-boro-alumínio. EP-B1-0 781 299 descreve o uso de um sal de

silício em combinação com um ânion compatível não coordenante. WO 2007/024773 sugere a utilização de suportes de ativadores que podem compreender um óxido sólido tratado quimicamente, um mineral de argila, um mineral de silicato ou qualquer combinação dos mesmos. Também são contemplados métodos de ativação, tais como a utilização de radiação (ver EP-B1-0 615 981), oxidação eletroquímica e semelhantes, como métodos de ativação com o objetivo de tornar o composto de catalisador de metaloceno neutro ou precursor em um cátion de metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Outros ativadores ou métodos para ativar um composto de catalisador de metaloceno estão descritos, por exemplo, nas Patentes US 5.849.852, 5.859.653 e 5.869.723 e PCT WO 98/32775.

[0077] Os alumoxanos também podem ser utilizados como um ativador na composição de catalisador. Os alumoxanos são compostos oligoméricos contendo geralmente subunidades --Al(R)--O-- onde R é um grupo alquil. Exemplos de alumoxanos incluem metilalumoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutulalumoxano. Alquilalumoxanos e alquilalumoxanos modificados são adequados como ativadores de catalisador, particularmente quando o ligando extraível é um haleto. Também podem ser utilizadas misturas de alumoxanos diferentes e alumoxanos modificados. Para descrições adicionais, ver Patentes US 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 e EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 e WO 94/10180.

[0078] Os alumoxanos podem ser produzidos pela hidrólise do correspondente composto de trialquilalumínio. O MMAO pode ser

produzido por hidrólise de trimetilalumínio e um trialkilalumínio superior tal como triisobutilalumínio. Os MMAOs são geralmente mais solúveis em solventes alifáticos e mais estáveis durante o armazenamento. Há uma variedade de métodos para preparar alumoxano e alumoxanos modificados, exemplos não limitativos dos quais estão descritos em, por exemplo, Patentes US 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656, 5.847.177, 5.854.166, 5.856.256 e 5.939.346 e Publicações Europeias EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 e EP-B1-0 586 665, WO 94/10180 e WO 99/15534. O metilaluminoxano visualmente claro pode ser usado. Um alumoxano turvo ou gelificado pode ser filtrado para produzir uma solução clara ou o alumoxano claro pode ser decantado da solução turva. Outro alumoxano é um cocatalisador de metil alumoxano modificado (MMAO) tipo 3A (comercialmente disponível na Akzo Chemicals, Inc. sob o nome comercial de metilalumoxano modificado tipo 3A, divulgado na Patente US 5.041.584).

[0079] Um ativador ionizante ou estequiométrico, neutro ou iônico, tal como tri(n-butil) amônio tetraquis (pentafluorofenil) boro, um precursor metaloide de trisperfluorofenil boro ou um precursor metaloide de trisperfluoronaptil boro, ânions heteroborano poli-halogenados (ver, por exemplo, WO 98/43983), ácido bórico (ver, por exemplo, Patente US 5.942.459) ou combinações dos mesmos, podem também ser utilizados. Os ativadores neutros ou iônicos podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com alumoxano ou

ativadores de alumoxano modificados.

[0080] Exemplos de ativadores estequiométricos neutros podem incluir boro trissubstituído, telúrio, alumínio, gálio, índio, ou misturas dos mesmos. Os três grupos substituintes podem ser, cada um selecionado independentemente do grupo de alquis, alquenis, halogênio, alquis substituídos, aris, arilhaletos, alcóxi e haletos. Os três grupos substituintes podem ser selecionados independentemente do grupo de aris, alquis e compostos alquenil halogenados, mono- ou multicíclicos (incluindo halossustituídos) e misturas dos mesmos; ou grupos alquenil com 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquil com 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi com 1 a 20 átomos de carbono e grupos aril com 3 a 20 átomos de carbono (incluindo aris substituídos). Alternativamente, os três grupos são alquis com 1 a 4 grupos de carbono, fenil, naftil ou misturas dos mesmos. Os três grupos podem ser halogenados, por exemplo grupos aril fluorados. Em ainda outros exemplos ilustrativos, o ativador estequiométrico neutro é trisperfluorofenil boro ou trisperfluoronaptil boro.

[0081] Os compostos de ativador estequiométrico iônico podem conter um próton ativo, ou algum outro cátion associado com, mas não coordenado ou apenas vagamente coordenado com, o íon remanescente do composto de ionização. Esses compostos e semelhantes estão descritos, por exemplo, nas Publicações Europeias EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A- 0 277 003 e EP-A-0 277 004, e Patentes US 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 e 5.502.124.

Suportes

[0082] Os compostos de catalisador acima descritos podem

ser combinados com um ou mais suportes utilizando um dos métodos de suporte bem conhecidos na técnica ou como descrito abaixo. Por exemplo, no composto de catalisador pode ser utilizado em uma forma suportada, tal como, depositado sobre, posto em contato com, ou incorporado dentro, adsorvido ou absorvido, ou sobre o suporte.

[0083] Tal como aqui utilizado, o termo "suporte" refere-se a compostos que compreendem óxidos e cloretos do Grupo 2, 3, 4, 5, 13 e 14. Os suportes adequados incluem, por exemplo, sílica, magnésia, titânia, zircônia, montemorilonita, filossilicato, alumina, sílica-alumina, sílica cromo, sílica-titânia, cloreto de magnésio, grafite, magnésia, titânia, zircônia, montemorilonita, filossilicato e semelhantes.

[0084] O suporte pode possuir um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 500 μm , ou de cerca de 1 a cerca de 200 μm , ou de cerca de 1 a cerca de 50 μm , ou de cerca de 5 a cerca de 50 μm .

[0085] O suporte tem um tamanho médio de poro na faixa de cerca de 10 a cerca de 1000 Å , ou cerca de 50 a cerca de 500 Å , ou 75 a cerca de 350 Å .

[0086] O suporte pode ter uma área de superfície na faixa de cerca de 10 a cerca de 700 m^2/g , ou de cerca de 50 a cerca de 500 m^2/g , ou de cerca de 100 a cerca de 400 m^2/g .

[0087] O suporte tem um volume de poros na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 4,0 cm^3/g , ou de cerca de 0,5 a cerca de 3,5 cm^3/g , ou de cerca de 0,8 a cerca de 3,0 cm^3/g .

[0088] O suporte, tal como um óxido inorgânico, pode ter uma área de superfície na faixa de cerca de 10 a cerca de 700 m^2/g , um volume de poros na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 4,0 cm^3/g e um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de

1 a cerca de 500 μm . Alternativamente, o suporte pode ter uma área superficial na faixa de cerca de 50 a cerca de 500 m^2/g , um volume de poro de cerca de 0,5 a cerca de 3,5 cm^3/g e um tamanho médio de partícula de cerca de 10 a cerca de 200 μm . A área de superfície do suporte pode também estar na faixa de cerca de 100 a cerca de 400 m^2/g , um volume de poro de cerca de 0,8 a cerca de 3,0 cm^3/g e um tamanho médio de partícula de cerca de 5 a cerca de 100 μm .

[0089] Os compostos de catalisador podem ser suportados nos mesmos suportes ou em suportes separados, juntamente com um ativador, ou o ativador pode ser usado de uma forma não suportada, ou pode ser depositado sobre um suporte diferente dos compostos de catalisador suportado.

[0090] Existem vários outros métodos na técnica para suportar um composto de catalisador de polimerização. Por exemplo, o composto de catalisador pode conter um ligando de ligação de polímero, tal como descrito, por exemplo, na Patente US 5.473.202 e 5.770.755; o catalisador pode ser seco por pulverização como descrito, por exemplo, na Patente US 5.648.310; o suporte utilizado com o catalisador pode ser funcionalizado como descrito na publicação europeia EP-A-0 802 203, ou pelo menos um substituinte ou grupo de saída é selecionado como descrito na Patente US 5.688.880.

Composições de catalisador suportado e métodos de preparação

[0091] As composições de catalisador suportado aqui descritas podem compreender um suporte particulado poroso como descrito anteriormente, um ou mais compostos de catalisador como aqui descrito anteriormente e um ou mais compostos ativadores como aqui anteriormente descritos.

[0092] O um ou mais compostos de catalisador podem

compreender um átomo de titânio, um zircônio ou um átomo de háfnio. O composto de catalisador pode compreender:

(pentametilciclopentadienil) (propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil) (propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil) (butilciclopentadienil)MX₂,

Me₂Si (indenil)₂MX₂,

Me₂Si (tetra-hidroindenil)₂MX₂,

(n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,

(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂,

(propil ciclopentadienil) (tetrametilciclopentadienil)MX₂,

(butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(propil ciclopentadienil)₂MX₂, e misturas dos mesmos,

em que M é Zr ou Hf, e X é selecionado de F, Cl, Br, I, Me, benzil, CH₂SiMe₃, e C₁ a C₅ alquis ou alquenis.

[0093] A composição de catalisador suportado pode compreender dois ou mais compostos que compreendem um catalisador de titânio, um zircônio ou um átomo de háfnio. Os dois ou mais compostos de catalisador podem compreender um ou mais compostos de metalloceno e um ou mais um ou mais compostos contendo metal do Grupo 15. O composto de metalloceno pode compreender

(pentametilciclopentadienil) (propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil) (propilciclopentadienil)MX₂,

(tetrametilciclopentadienil) (butilciclopentadienil)MX₂,

Me₂Si (indenil)₂MX₂,

Me₂Si (tetra-hidroindenil)₂MX₂,

(n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,

(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,
 (butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (propil ciclopentadienil)₂MX₂, e misturas dos mesmos,
 em que M é Zr ou Hf, e X é selecionado de F, Cl, Br, I, Me,
 benzil, CH₂SiMe₃, e C₁ a C₅ alquis ou alquenis.

[0094] O composto contendo metal do Grupo 15 pode compreender

HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂ ou
 HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂, em que M é Zr ou Hf, e X é
 selecionado de F, Cl, Br, I, Me, benzil, CH₂SiMe₃, e C₁ to C₅
 alquis e alquenis.

[0095] O catalisador de polimerização suportado pode compreender dois compostos de catalisador selecionados de:

(pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)MX₂,
 (tetrametilciclopentadienil)(butilciclopentadienil)MX₂,
 Me₂Si(indenil)₂MX₂,
 Me₂Si(tetra-hidroindenil)₂MX₂,
 (n-propil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,
 (propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,
 (butil ciclopentadienil)₂MX₂ ou
 (propil ciclopentadienil)₂MX₂, e
 HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂ ou
 HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂,
 em que M é Zr ou Hf e X é selecionado do grupo consistindo em
 CH₂SiMe₃, e C₁ a C₅ alquis ou alquenis.

[0096] As composições de catalisador suportado podem compreender um teor de diluente líquido de 7% ou menos, ou 6% ou menos, ou 5% ou menos, ou 4% ou menos, ou 3% ou menos. As composições de catalisador suportado podem compreender um teor de tolueno de 7% ou menos, ou 6% ou menos, ou 5% ou menos, ou 4% ou menos, ou 3% ou menos.

[0097] A composição de catalisador suportado pode compreender uma sílica particulada porosa, metilalumoxano, um ou mais compostos de catalisador como aqui anteriormente descritos e um teor de tolueno de 7% ou menos, ou 6% ou menos, ou 5% ou menos, ou 4% ou menos, ou 3% ou menos com base no peso total da composição de catalisador suportado.

[0098] Os métodos para preparar as composições de catalisador suportado podem envolver formar uma suspensão de um ou mais suportes particulados porosos, um ou mais compostos de catalisador e um ou mais compostos ativadores em um ou mais diluentes líquidos e depois secar por pulverização a suspensão. A suspensão pode ser formada por combinação, mistura, modificação ou semelhante.

[0099] A composição de catalisador suportado pode ser formada por combinação de um ou mais compostos de catalisador com um ou mais compostos ativadores e depois combinando a mistura resultante com um ou mais suportes particulados porosos. A composição de catalisador suportado pode ser formada combinando um ou mais compostos ativadores com um ou mais suportes particulados porosos e depois combinando a mistura resultante com um ou mais compostos de catalisador. Os componentes podem ser combinados na presença de um diluente líquido. O diluente utilizado na formação da suspensão pode ser um material capaz de dissolver ou suspender o composto de

catalisador e o composto ativador e suspender o suporte particulado poroso. Por exemplo, hidrocarbonetos, tais como alcanos lineares ou ramificados incluindo n-hexano, n-pentano e isopentano; aromáticos, tais como tolueno e xileno; e hidrocarbonetos halogenados, tais como diclorometano são úteis como diluente. O diluente pode ter um ponto de ebulição de cerca de 0°C a cerca de 150°C.

[00100] Os mesmos ou diferentes diluentes podem ser utilizados para o composto de catalisador e o composto ativador.

[00101] Em um método, o ativador pode compreender um alumoxano, por exemplo, metilalumoxano ou metilalumoxano modificado. Em um método, o diluente pode compreender tolueno.

[00102] O tempo de contato para um ou mais ativadores e um ou mais compostos de catalisador pode variar dependendo de uma ou mais das condições de, temperatura e pressão, o tipo de aparelho de mistura e as quantidades dos componentes a combinar.

[00103] A combinação de um ou mais ativadores com um ou mais compostos de catalisador pode acontecer durante um período entre cerca de 1 minuto e 2 horas.

[00104] Após a combinação, um ou mais ativadores e um ou mais compostos de catalisador, a mistura resultante pode ser mantida durante um período entre cerca de 1 minuto e 2 horas. Alternativamente, depois de combinar um ou mais ativadores e um ou mais compostos de catalisador, a mistura resultante pode ser mantida até três dias. A mistura pode ser mantida a uma temperatura de 10 °C a 100 °C, de 10°C a 50°C, ou de 15°C a 35°C.

[00105] A mistura de compostos ativadores e compostos de

catalisador pode então ser adicionada ao suporte particulado poroso. O suporte particulado poroso pode ser suspenso em um diluente líquido adequado antes da adição. O diluente líquido pode compreender tolueno.

[00106] A combinação da mistura de um ou mais ativadores e um ou mais compostos de catalisador com um ou mais suportes particulados porosos pode acontecer durante um período de cerca de 1 minuto a cerca de 2 horas.

[00107] Após a combinação, de um ou mais ativadores, um ou mais compostos de catalisador e um ou mais suportes particulados porosos, a mistura pode ser mantida durante um período entre cerca de 1 minuto e 2 horas. Alternativamente, depois de combinar um ou mais ativadores, um ou mais compostos de catalisador e um ou mais suportes particulados porosos, a mistura pode ser mantida durante até três dias. A mistura pode ser mantida a uma temperatura de 10°C a 100°C, de 10°C a 50°C, ou de 15°C a 35°C.

[00108] A utilização da secagem por pulverização na presente divulgação inclui a utilização de um grande fluxo de gás quente para evaporar rapidamente o diluente líquido da suspensão, formando assim o catalisador suportado da presente divulgação. A suspensão é alimentada na câmara de secagem como uma névoa fina formada ou "atomizada" usando bocais, discos rotativos ou rodas. Na câmara de secagem, o diluente líquido evapora, o que ajuda a resfriar o gás de secagem e o catalisador suportado da presente divulgação. O gás de secagem, o líquido diluente evaporado e o catalisador suportado passam da câmara de secagem para uma unidade de separação de partículas, tal como uma casa de ciclone ou bolsa, onde o catalisador suportado é coletado. A razão das taxas de fluxo do gás quente e do

líquido diluente, as temperaturas destas duas correntes e as propriedades físicas, tais como o calor de vaporização do líquido diluente ajudam a determinar a temperatura dos materiais que saem da câmara de secagem. Por exemplo, para uma taxa de produção de 25 kg/h de composição de catalisador suportado a partir de uma suspensão a 35 °C contendo um total de 10% em peso dissolvido mais componentes em suspensão, um fluxo de nitrogênio de 3500 kg/h a 150 °C produziria a composição de catalisador suportado a uma temperatura de saída da câmara de secagem de 80 °C to 120 °C, onde a temperatura exata dependeria da identidade específica dos componentes.

[00109] Assim, a secagem por pulverização pode ser realizada atomizando a suspensão com um bocal ou um atomizador de disco centrífugo de alta velocidade em uma corrente de gás de secagem inerte aquecido, como nitrogênio, argônio ou propano para evaporar o diluente e produzir partículas sólidas de catalisador suportado e ativador em uma matriz de material de suporte. O fluxo volumétrico do gás de secagem pode ser consideravelmente maior que o fluxo volumétrico da suspensão. A secagem por pulverização da suspensão para formar a composição de catalisador suportado inclui provar a suspensão um tempo de residência de 5 segundos a 60 segundos na câmara de secagem. Alternativamente, a secagem por pulverização da suspensão para formar a composição de catalisador suportado inclui provar a suspensão um tempo de residência de 5 segundos a 45 segundos ou um tempo de residência de 5 segundos a 30 segundos na câmara de secagem.

[00110] As quantidades de composto de catalisador e composto ativador utilizado na suspensão de catalisador, ativador e material de suporte podem depender da natureza do ativador.

Quando o ativador é um alumoxano ramificado ou cíclico, a razão molar de átomos de alumínio (do ativador) para o metal de transição (do composto de catalisador) na suspensão pode estar entre cerca de 10 e cerca de 5000, ou entre cerca de 50 a cerca de 1000, ou entre aproximadamente 100 e cerca de 500.

[00111] A quantidade de suporte particulado poroso empregado na formação da suspensão pode ser de cerca de 1 a cerca de 80 por cento em peso, ou de cerca de 10 a cerca de 60 por cento em peso, ou de cerca de 20 a cerca de 50 por cento em peso, com base no peso total da composição de catalisador suportado.

[00112] A composição de catalisador suportado seca por pulverização pode ser um material particulado contendo pelo menos um composto ativador e pelo menos um composto de catalisador em uma matriz de pelo menos um material de suporte inerte. As partículas da composição de catalisador suportado podem ter um tamanho médio de partícula de 5 a 500 ou de 10 a 80 micrômetros.

[00113] Uma característica do método de preparação da composição de catalisador suportado é que depois de formar uma suspensão compreendendo um ou mais suportes particulados porosos, um ou mais compostos ativadores e um ou mais compostos de catalisador em um ou mais diluentes líquidos, a suspensão é seca por pulverização para formar a composição de catalisador suportado. Quando o peso dos sólidos na suspensão for superior a 200 kg, o tempo necessário para a etapa de secagem por pulverização é de 10 horas ou menos. Quando o peso dos sólidos na suspensão for superior a 200 kg, o tempo necessário para a secagem por pulverização pode ser de 9 horas ou menos, ou 8 horas ou menos, ou 7 horas ou menos, ou 6 horas ou menos, ou 5 horas ou menos, ou 4 horas ou menos, ou 3 horas ou menos. O

tempo pode ser entre 2 horas e 10 horas, ou entre 2 horas e 8 horas.

[00114] A suspensão pode ser seca por pulverização de modo que a composição de catalisador suportado tenha um teor de líquido residual após a secagem por pulverização de 10% em peso ou menos, 7% em peso ou menos, ou 5% em peso ou menos, ou 4% em peso ou menos, ou 3% em peso ou menos, ou 2% em peso ou menos. A suspensão pode ser seca por pulverização de modo que o teor de tolueno da composição de catalisador suportado após a secagem por pulverização é de 10% em peso ou menos, é de 7% em peso ou menos, ou 5% em peso ou menos, ou 4% em peso ou menos, ou 3% em peso ou menos, ou 2% em peso ou menos.

[00115] O peso de sólidos na suspensão pode ser superior a 300 kg ou superior a 400 kg ou superior a 500 kg.

[00116] O tempo necessário para a etapa a) pode ser substancialmente o mesmo que o tempo necessário para a etapa b). O tempo necessário para a etapa a) pode estar dentro de 2 horas do tempo escolhido para a etapa b). O tempo necessário para a etapa a) pode estar dentro de 1 hora do tempo escolhido para a etapa b).

[00117] A suspensão pode ter uma percentagem em peso de sólidos no veículo líquido entre cerca de 5% em peso e cerca de 60% em peso, ou entre cerca de 10% em peso e cerca de 50% em peso, ou entre cerca de 20% em peso e cerca de 40% em peso.

[00118] A suspensão pode ser seca por pulverização a uma taxa entre cerca de 100 kg/h e 1000 kg/h, ou entre cerca de 200 kg/h e cerca de 800 kg/h. A suspensão refere-se à mistura de sólidos e diluentes.

[00119] O suporte particulado poroso pode compreender um óxido ou cloreto do Grupo 2, 3, 4, 5, 13 e 14 particulado. O

suporte particulado poroso pode compreender uma sílica particulada. O suporte particulado poroso pode ser desidratado a uma temperatura elevada.

[00120] O suporte poroso particulado pode ter um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 500 μm , ou de cerca de 1 a cerca de 200 μm , ou de cerca de 1 a cerca de 50 μm , ou de cerca de 5 a cerca de 50 μm .

[00121] Em uma modalidade, uma suspensão em diluente líquido de tolueno de sílica particulada, metilalumoxano e um ou mais compostos de catalisador podem ser secos por pulverização a uma velocidade suficiente para produzir pelo menos 200 kg de composição de catalisador suportado em um período de 10 horas ou menos e com um teor de tolueno de 7% em peso ou menos.

[00122] Em uma outra modalidade, uma suspensão em diluente líquido de tolueno de sílica particulada, metilalumoxano e um ou mais compostos de catalisador podem ser secos por pulverização a uma taxa suficiente para produzir pelo menos 300 kg de composição de catalisador suportado em um período de 10 horas ou menos e com um teor de tolueno de 7% em peso ou menos.

[00123] Em uma outra modalidade, uma suspensão em diluente líquido de tolueno de sílica particulada, metilalumoxano e um ou mais compostos de catalisador podem ser secos por pulverização a uma velocidade suficiente para produzir pelo menos 400 kg de composição de catalisador suportado em um período de 10 horas ou menos e com um teor de tolueno de 7% em peso ou menos.

[00124] Em uma outra modalidade, uma suspensão em diluente líquido de tolueno de sílica particulada, metilalumoxano e um ou mais compostos de catalisador podem ser secos por

pulverização a uma velocidade suficiente para produzir pelo menos 500 kg de composição de catalisador suportado em um período de 10 horas ou menos e com um teor de tolueno de 7% em peso ou menos.

[00125] Em qualquer uma das modalidades acima, a suspensão pode ser seca por pulverização a uma velocidade suficiente para produzir uma composição de catalisador suportado em um período de 10 horas ou menos e com um teor de tolueno de 6% em peso ou menos, ou 5% em peso ou menos, ou 4% em peso ou menos, ou 3% em peso ou menos.

[00126] Em qualquer uma das modalidades acima, a suspensão pode ser seca por pulverização a uma velocidade suficiente para produzir uma composição de catalisador suportado em um período de 7 horas ou menos e com um teor de tolueno de 6% em peso ou menos, ou 5% em peso ou menos, ou 4% em peso ou menos, ou 3% em peso ou menos.

[00127] Em qualquer uma das modalidades acima, a suspensão pode ser seca por pulverização a uma velocidade suficiente para produzir uma composição de catalisador suportado em um período de 5 horas ou menos e com um teor de tolueno de 6% em peso ou menos, ou 5% em peso ou menos, ou 4% em peso ou menos, ou 3% em peso ou menos.

[00128] Em uma outra modalidade, uma suspensão em diluente líquido de tolueno de sílica particulada, metilalumoxano e um ou mais compostos de catalisador podem ser secos por pulverização a uma velocidade suficiente para produzir pelo menos 500 kg de composição de catalisador suportado em um período de 10 horas ou menos e com um teor de tolueno de 4% em peso ou menos.

[00129] A composição de catalisador suportado pode ser

retida em forma substancialmente seca e/ou de fluxo livre ou pode ser ressuspensa em um líquido adequado. A composição de catalisador suportado pode ser misturada com um material protetor adequado tal como óleo mineral para armazenamento.

Aditivos de continuidade/Auxiliares

[00130] Também pode ser desejável usar um ou mais aditivos de continuidade para, por exemplo, auxiliar na regulação de níveis estáticos em reatores de polimerização. O aditivo de continuidade pode ser utilizado como uma parte da composição de catalisador suportado ou introduzido diretamente no reator, independentemente da composição de catalisador suportado. O aditivo de continuidade pode ser suportado no óxido inorgânico da composição de catalisador suportado aqui descrita.

[00131] Exemplos não limitativos de aditivos de continuidade incluem compostos amida-hidrocarboneto ou amida etoxilados, tais como descritos como "modificadores de superfície" em WO 96/11961; compostos de carboxilato, tais como aril-carboxilatos e carboxilatos de hidrocarbonetos de cadeia longa e complexos de ácido graxo-metal; álcoois, éteres, compostos de sulfato, óxidos metálicos e outros compostos conhecidos na técnica. Alguns exemplos específicos de aditivos de continuidade incluem compostos orgânicos 1,2-diéter, óxido de magnésio, ARMOSTAT 310, ATMER 163, ATMER AS-990 e outros ésteres de glicerol, amins etoxiladas (por exemplo, N, N-bis(2-hidroxietil)octadecilamina), sulfonatos de alquil e ésteres de ácidos graxos alcoxilados; STADIS 450 e 425, KEROSTAT CE 4009 e KEROSTAT CE 5009. Sais de cromo-N-oleilantranilato, sais de cálcio de um ácido Medialano e di-terc-butilfenol; POLYFLO 130, TOLAD 511 (copolímero de a-olefina-acrilonitril e poliamina polimérica), EDENOL D32,

estearato de alumínio, mono-oleato de sorbitano, monoestearato de glicerol, toluato de metil, maleato de dimetil, fumarato de dimetil, trietilamina, 3,3-difenil-3-(imidazol-1-il)-propina e compostos semelhantes.

[00132] Qualquer um dos aditivos de continuidade adicionais acima mencionados pode ser empregado sozinho ou em combinação.

[00133] Outros aditivos de continuidade úteis em modalidades aqui descritas são bem conhecidos dos versados na técnica. Independentemente dos aditivos de continuidade utilizados, deve-se ter cuidado na seleção de um aditivo de continuidade adequado para evitar a introdução de venenos no reator. Além disso, em modalidades selecionadas, deve ser utilizada a menor quantidade de aditivos de continuidade necessária para trazer a carga estática para alinhamento com a faixa desejada.

[00134] Os aditivos de continuidade podem ser adicionados ao reator como uma combinação de dois ou mais dos aditivos de continuidade acima listados. O(s) aditivo(s) de continuidade pode(m) ser adicionado(s) ao reator sob a forma de uma solução ou pasta, tal como uma pasta com um óleo mineral e pode(m) ser adicionado(s) ao reator como uma corrente de alimentação individual ou pode(m) ser combinado(s) com outras alimentações antes da adição ao reator. Por exemplo, o aditivo de continuidade pode ser combinado com o catalisador suportado ou a pasta de catalisador suportado antes de alimentar a mistura de agente de controle de catalisador estático combinada ao reator.

[00135] Os aditivos de continuidade podem ser adicionados ao reator em uma quantidade que varia de cerca de 0,05 a cerca de 200 ppm em peso, ou de cerca de 2 a cerca de 100 ppm em peso, ou de cerca de 2 a cerca de 50 ppm em peso, com base na taxa

de produção de polímero. Os aditivos de continuidade podem também ser adicionados ao reator em uma quantidade de cerca de 2 ppm em peso ou superior, com base na taxa de produção de polímero.

Métodos de utilização das composições de catalisador suportado

[00136] Um versado na técnica reconhece que, dependendo da composição de polimerização de olefina utilizada, certas condições de temperatura e pressão seriam necessárias para evitar, por exemplo, uma perda na atividade do sistema de catalisador.

[00137] A composição de catalisador suportado como aqui anteriormente descrito pode ser introduzida diretamente no reator de polimerização como um pó substancialmente seco. O catalisador pode estar na forma de uma pasta em um líquido adequado.

[00138] Será apreciado que o método exato de introdução pode variar dependendo de uma ou mais das condições, temperatura e pressão, do tipo de aparelho de mistura e das quantidades dos componentes a combinar.

Processos de polimerização

[00139] Processos de polimerização podem incluir solução, fase gasosa, fase em pasta e um processo de alta pressão ou uma combinação dos mesmos. Em modalidades ilustrativas, uma polimerização em fase de pasta ou em fase gasosa de uma ou mais olefinas, pelo menos uma das quais é etileno ou propileno, é fornecida. O reator pode ser um reator de polimerização em leito fluidizado em fase gasosa.

[00140] As composições de catalisador suportado preparadas pelos métodos como aqui descritos são adequadas para utilização em qualquer processo de pré-polimerização e/ou polimerização

através de uma ampla variedade de temperaturas e pressões. As temperaturas podem estar na faixa de -60°C a cerca de 280°C , de 50°C a cerca de 200°C ; de 60°C a 120°C de 70°C a 100°C ou de 80°C a 95°C .

[00141] O processo de polimerização de olefina pode ser um processo de polimerização em solução, em alta pressão, em pasta ou em fase gasosa de um ou mais monômeros olefínicos com 2 a 30 átomos de carbono, preferencialmente 2 a 12 átomos de carbono e mais preferencialmente 2 a 8 átomos de carbono. O processo é particularmente bem adequado para a polimerização de duas ou mais olefinas ou comonômeros, tais como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno 1-deceno ou semelhantes.

[00142] Outras olefinas úteis no processo de polimerização incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas com 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinil e olefinas cíclicas. Os monômeros úteis podem incluir, mas não estão limitados a, norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estireno substituído com alquil, etilideno norborneno, dicitlopentadieno e ciclopenteno. Em uma modalidade ilustrativa do presente processo, um copolímero de etileno é produzido, onde com etileno, um comonômero que tem pelo menos uma alfa-olefina tendo de 4 a 15 átomos de carbono, de preferência de 4 a 12 átomos de carbono, e mais preferencialmente desde 4 a 8 átomos de carbono, é polimerizado em um processo em fase gasosa. Em uma outra modalidade do processo de polimerização, polimerizam-se etileno ou propileno com pelo menos dois comonômeros diferentes, opcionalmente um dos quais pode ser um dieno, para formar um terpolímero.

[00143] O processo de polimerização pode ser dirigido para um processo de polimerização, particularmente um processo em fase gasosa ou fase gasosa, para polimerizar propileno sozinho ou com um ou mais outros monômeros incluindo etileno e/ou outras olefinas com 4 a 12 átomos de carbono. O processo de polimerização pode compreender o contato de etileno e opcionalmente de uma alfa-olefina com uma ou mais das composições de catalisador como anteriormente descrito em um reator sob condições de polimerização para produzir o polímero ou copolímero de etileno.

[00144] Processos de polimerização em fase gasosa adequados são descritos, por exemplo, nas Patentes US 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.668.228, 5.627.242, 5.665.818, e 5.677.375, e nas Publicações Europeias EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A2 0 891 990, e EP-B-634 421.

[00145] Um processo de polimerização em pasta utiliza geralmente pressões no intervalo de cerca de 1 a cerca de 50 atmosferas e ainda maiores e temperaturas no intervalo de 0°C a cerca de 120°C. Em uma polimerização em pasta, é formada uma pasta de polímero particulado sólido em um meio diluente de polimerização líquido ao qual são adicionados etileno e comonômeros e frequentemente hidrogênio juntamente com o catalisador. A suspensão incluindo diluente pode ser removida intermitentemente ou continuamente do reator onde os componentes voláteis são separados do polímero e reciclados, opcionalmente após uma destilação, para o reator. O diluente líquido utilizado no meio de polimerização é tipicamente um alcano tendo de 3 a 7 átomos de carbono, de preferência um

alcano ramificado. O meio empregado deve ser líquido nas condições de polimerização e relativamente inerte. Quando se utiliza um meio de propano, o processo deve ser operado acima da temperatura e pressão críticas do diluente de reação. De preferência, é empregado um meio de hexano ou um de isobutano.

[00146] Um processo de polimerização preferido é referido como uma polimerização em forma de partícula, ou um processo em pasta em que a temperatura é mantida abaixo da temperatura à qual o polímero entra na solução. Tal técnica é bem conhecida na técnica e descrita em, por exemplo, Patente US 3.248.179. Outros processos em pasta incluem aqueles que empregam um reator em espiral e aqueles que utilizam uma pluralidade de reatores agitados em série, paralelos, ou combinações dos mesmos. Exemplos não limitativos de processos em pasta incluem processos de ciclo contínuo ou processos de tanque agitado. Além disso, outros exemplos de processos em pasta são descritos na Patente US 4.613.484. Exemplos de processos em pasta estão descritos na Patente US 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 e 5.589.555.

Exemplos

[00147] É para ser entendido que, embora a presente invenção tenha sido descrita em conjunção com as suas modalidades específicas, a descrição anterior destina-se a ilustrar e não limitar o âmbito da divulgação. Outros aspectos, vantagens e modificações serão evidentes para os versados na técnica à qual pertence a divulgação. Por conseguinte, os exemplos seguintes são apresentados de modo a fornecer aos versados na técnica uma divulgação e descrição completas de como preparar e utilizar as composições divulgadas, e não se destinam a limitar o âmbito da divulgação.

[00148] Por uma questão de brevidade, apenas determinadas faixas são explicitamente aqui divulgadas. No entanto, faixas desde qualquer limite inferior podem ser combinados com qualquer limite superior para recitar uma faixa não explicitamente citada, bem como, faixas desde qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior para recitar uma faixa não explicitamente recitada, da mesma forma que qualquer limite superior pode ser combinado com qualquer outro limite superior para recitar uma faixa não explicitamente recitada.

[00149] Todos os documentos citados são aqui integralmente incorporados por referência para todos os países em que essa incorporação seja autorizada e que, na medida de tal divulgação é consistente com a descrição da presente divulgação.

Preparação de composições de catalisador suportado secas por pulverização

[00150] A um recipiente agitado foi adicionado tolueno e uma solução a 10 por cento em peso de metilalumoxano em tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana). Subsequentemente, foi adicionada uma solução de 25 por cento em peso de dicloreto de bis (1-metil-3-n-butilciclopentadienil) zircônio (MCN) em tolueno. A mistura foi mantida a 27°C durante uma hora. Um recipiente agitado separado foi carregado com sílica (sílica Davison 948 ou 955, disponível na WR Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland), previamente desidratada a 600°C. A mistura de metilalumoxano/catalisador foi então adicionada à sílica e a mistura resultante foi agitada durante uma hora. Uma solução a 10% em peso de um aditivo antiestático (bis-2-hidroxiethyl estearilamina) foi adicionada e permitida misturar por uma

hora. A suspensão de catalisador foi transferida para um recipiente de alimentação agitado por secagem por pulverização e alimentada ao secador. Depois de atingir o estado estacionário, o produto foi coletado. A Tabela 1 mostra as quantidades de matérias-primas, condições de secagem por pulverização e análises de catalisadores.

Tabela 1

Catalisador		1	2	3	4
Sílica	Tipo	955	955	948	948
Pesos de carga					
Tolueno	kg	11,5	11,4	11,3	11,3
10% de MAO em tolueno	kg	8,5	8,5	8,5	8,5
Sílica	kg	2,3	2,3	2,3	2,3
25% de MCN em tolueno	g	245	245	245	245
Catalisador contido	% em peso	14,6	14,6	14,6	14,6
Condições de secagem por pulverização					
Temperatura de entrada	C	165,1	165,0	165,1	165,0
Temperatura de saída	C	107,6	114,1	105,6	113,2
Fluxo de gás	Kg/h	344	339	344	343
Fluxo de matéria-prima	Kg/h	49	34	49	40
Velocidade do atomizador	RPM	21.600	21.600	21.600	21.600
Coleção de produtos	g	838	864	802	902
Análise					
Al	% em peso	12,2	12,2	11,4	11,9
Zr	% em peso	0,45	0,46	0,4	0,43
Al/Zr	mol/mol	91,6	89,6	96,3	93,5
Tolueno	% em peso	3,2	2,7	3,8	2,9
d ₁₀	μ	8,8	9,9	17,9	19,9
d ₅₀	μ	39,7	39,3	49	49,6
d ₉₀	μ	78,1	75,7	86,7	87,3

Preparação de catalisadores usando secagem convencional

[00151] Catalisador I: A um recipiente agitado foram adicionados 575 kg de tolueno e 481 kg de uma solução de metilalumoxano a 30 por cento em peso em tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana) seguido por uma descarga em linha de 49 kg de tolueno. Em seguida, adicionou-se 42 kg

de uma solução em percentagem de dicloreto de dicloreto de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil) zircônio em tolueno seguido de duas descargas em linha de 49 kg de tolueno. A mistura foi mantida a 27°C durante uma hora. Um recipiente agitado separado foi carregado com 386 kg de sílica (sílica Davison 948, disponível na WR Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland), previamente desidratada a 600°C. A mistura de metilalumoxano/catalisador foi então adicionada à sílica e a linha de transferência lavou 136 kg de tolueno e a mistura resultante foi agitada durante uma hora. 27 kg de uma solução a 10% em peso de um aditivo antiestático (bis-2-hidroxietil estearil amina) foram adicionados, seguido de uma linha de descarga de 49 kg de tolueno e deixou-se misturar durante uma hora. O catalisador suportado foi seco a 73,9°C sob um vácuo de 25,5 a 18,6 kPa (0,255 a 0,186 bar) absoluto com uma taxa de fluxo de nitrogênio de 9,07 kg/h. O tempo de secagem total foi de 18 h.

[00152] Catalisador II: A um recipiente agitado foram adicionados 760 kg de tolueno e 481 kg de uma solução de metilalumoxano a 30 por cento em peso em tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana) seguido por uma descarga em linha de 49 kg de tolueno. Subsequentemente, adicionaram-se 42 kg de uma solução a 25 por cento em peso de bis(n-propilciclopentadienil) háfnio dimetil em tolueno seguindo-se duas descargas em linha de 49 kg de tolueno. A mistura foi mantida a 27°C durante uma hora. 386 kg de sílica (sílica PQ ES70, disponível na PQ Corporation, Conshohocken, PA), previamente desidratada a 600°C e a mistura resultante foi agitada durante uma hora. O catalisador foi seco a 73,9°C sob um vácuo de 25,5 a 18,6 kPa (0,255 a 0,186 bar) absoluto com

uma taxa de fluxo de nitrogênio de 9,07 kg/h. O tempo de secagem total foi de 18,6 h. O total de tolueno adicionado foi de 1275 kg (69% em peso de tolueno). Após 5 horas de secagem, o catalisador suportado continha cerca de 51% em peso de tolueno. Após 10 horas de secagem, o catalisador suportado continha cerca de 22% de tolueno. A Tabela 2 mostra a quantidade de tolueno recuperada do catalisador e o teor de tolueno calculado do catalisador e mistura de tolueno. Foi recuperado um total de 1097 kg de tolueno do 1275 kg de tolueno adicionado. Os 178 kg restantes de tolueno estavam contidos no fluxo de nitrogênio no recipiente agitado e saíram do processo. O tolueno recuperado representa o líquido total condensado. Quando a concentração de tolueno na suspensão de nitrogênio estava abaixo do ponto de orvalho, não se recuperou tolueno líquido adicional, mas o tolueno ainda estava evoluindo do catalisador e saindo do sistema. Portanto, os resultados na Tabela 2 representam a quantidade mínima de tolueno no processo, já que o tolueno que saiu com o nitrogênio não foi incluído.

Tabela 2

Tempo (h)	Tolueno Recuperado (kg)	Tolueno Conteúdo (% em peso)
1	53	65,9
2	158	63,5
3	245	61,2
4	400	56,3
5	540	50,7
6	659	44,8
7	742	39,6
8	819	34,0
9	882	28,4
10	946	21,8
11	1,007	14,2
12	1,059	6,6
13	1,085	2,1
14	1,094	0,4
15	1,096	0,1

Testes de polimerização laboratorial

[00153] Um reator de autoclave de 2 litros sob purga de nitrogênio foi carregado com 0,20 mmol de tri-isobutil alumínio TIBAL em hexano, seguido de comonômero 1-hexeno (60 ml) e 800 ml de diluente de isobutano. Os conteúdos do reator foram aquecidos a 80°C, após o que foram introduzidas cerca de 50 mg de composição de catalisador e 3 mg de di-estearato de alumínio simultaneamente com etileno no reator para formar uma pressão total do reator de 2240 kPa (22,4 bar). A temperatura do reator foi mantida a 85°C, e a polimerização foi deixada prosseguir. Após 90 minutos o reator foi resfriado, o etileno e o isobutano foram ventilados e o polímero seco e pesado para obter o rendimento. A Tabela 3 compara os resultados de polimerização dos catalisadores 1-4 preparados acima e de um catalisador de controle preparado com uma secagem por vácuo convencional.

Tabela 3

	Catalisador (mg)	Rendimento (gramas)	Produtividade (g/g-cat·h)
1	45,0	250	3710
2	44,6	250	3,740
3	44,6	253	3,780
4	44,7	200	2.980
Controle	45,0	203	3,010

Testes de polimerização de plantas piloto

[00154] Os catalisadores suportados preparados por secagem por pulverização e secagem convencional também foram testados em um reator de leito fluidizado de fase gasosa em escala contínua com um diâmetro interno de 0,6 metros e 4,4 metros de altura no leito. O leito fluidizado foi constituído por grânulos de polímero e as correntes de alimentação gasosa de etileno e hidrogênio juntamente com comonômero líquido de 1-hexeno foram introduzidas abaixo do leito do reator na linha de gás de reciclagem. As taxas de fluxo individuais de etileno, hidrogênio e 1-hexeno foram controladas para manter alvos fixos de composição. A concentração de etileno foi controlada para manter uma pressão parcial de etileno constante. A taxa de fluxo de hidrogênio foi controlada para manter uma razão molar constante de hidrogênio para etileno. As concentrações de todos os gases foram medidas por cromatografia gasosa em linha para garantir uma composição relativamente constante do fluxo de gás de reciclagem. O leito de reação de partículas de polímero em crescimento foi mantido em um estado fluidizado pelo fluxo contínuo da alimentação de maquiagem e gás de reciclagem através da zona de reação. Uma velocidade superficial de gás de cerca de 0,7 metro/segundo foi utilizada para alcançar isso. O reator foi operado a uma pressão total de 2200 kPa. O leito fluidizado foi mantido a

uma altura constante, retirando uma porção do leito a uma taxa igual à taxa de formação do produto particulado. A taxa de produção de polímero estava na faixa de 60-70 kg/hora. O produto foi removido semicontinuamente através de uma série de válvulas para dentro de uma câmara de volume fixo. Este produto foi purgado para remover hidrocarbonetos arrastados e tratado com uma pequena corrente de nitrogênio umidificado para desativar quaisquer quantidades vestigiais de catalisador residual.

[00155] A composição de catalisador 4 preparada pelo método de secagem por pulverização da invenção deu uma produtividade de 7,010 kg de polímero/kg de catalisador e a composição de catalisador preparada por secagem a vácuo convencional deu uma produtividade de 6,920 kg de polímero/kg de catalisador. Além disso, as temperaturas de pele do reator e as medidas estáticas indicaram que a composição de catalisador seca por pulverização funcionou bem sem problemas no processo.

Preparação de composições de catalisador suportado secas por pulverização em grande escala

[00156] A um recipiente agitado foram adicionados 575 kg de tolueno e 481 kg de uma solução de metilalumoxano a 30 por cento em peso em tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana) seguido por uma descarga em linha de 49 kg de tolueno. Em seguida, adicionou-se 42 kg de uma solução em percentagem de dicloreto de dicloreto de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil) zircônio em tolueno seguido de duas descargas em linha de 49 kg de tolueno. A mistura foi mantida a 27°C durante uma hora. Um recipiente agitado separado foi carregado com 386 kg de sílica (sílica Davison 948, disponível na WR Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland),

previamente desidratada a 600°C. A mistura de metilaumoxano/catalisador foi então adicionada à sílica e a linha de transferência lavou 136 kg de tolueno e a mistura resultante foi agitada durante uma hora. Adicionaram-se 27 kg de uma solução a 10% em peso de um aditivo antiestático, seguindo-se de um enxágue em linha de 49 kg de tolueno e deixou-se misturar durante uma hora. A suspensão do catalisador foi transferida para um recipiente de alimentação agitado por secagem por pulverização e alimentada ao secador com uma velocidade de alimentação de 368 kg/h com uma temperatura de entrada de 165°C e uma temperatura de saída de 113°C com uma velocidade de atomização de 21.600 rpm. Foram produzidos 552 kg de catalisador de composição de catalisador suportado com um teor de zircônio de cerca de 0,4% em peso e um teor de alumínio de cerca de 12,5% em peso. A composição de catalisador suportado foi seca por pulverização em cerca de 5 horas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir uma composição de catalisador suportado para polimerização de olefina, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

a) formar uma suspensão compreendendo um ou mais suportes particulados porosos, um ou mais compostos ativadores e um ou mais compostos de catalisador em um ou mais diluentes líquidos; sendo que a etapa a) é realizada em um tempo de 5 horas ou menos; e

b) secar por pulverização a suspensão para formar uma composição de catalisador suportado;

sendo que a etapa b) é realizada a uma taxa suficiente para produzir pelo menos 200 kg de composição de catalisador suportado em um período de 5 horas ou menos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição de catalisador suportado ter um teor de líquido residual depois da secagem por pulverização de 10% em peso ou menos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a etapa b) ser realizada a uma taxa suficiente para produzir pelo menos 500 kg de composição de catalisador suportado em um período de 10 horas ou menos.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a suspensão ter uma percentagem em peso de sólidos no diluente líquido entre 5% em peso e 60% em peso.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a suspensão ser seca por pulverização a uma taxa entre 100 kg/h e 1000 kg/h.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o suporte particulado poroso compreender (i) um óxido

ou cloreto do Grupo 2, 3, 4, 5, 13 e 14 particulado ou (ii) uma sílica particulada.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o suporte particulado poroso ter um tamanho médio de partícula na faixa de 0,1 a 500 μm .

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o um ou mais compostos ativadores compreender um composto organometálico.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o um ou mais compostos ativadores compreender um alumoxano ou um ativador estequiométrico neutro ou iônico.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o um ou mais compostos ativadores compreenderem metilalumoxano ou um metilalumoxano modificado.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o diluente líquido compreender um hidrocarboneto alifático ou aromático.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o diluente líquido compreender tolueno.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de um ou mais compostos de catalisador compreender um átomo de titânio, zircônio ou háfnio.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o composto de catalisador compreende:

(pentametilciclopentadienil) (propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil) (propilciclopentadienil) MX_2 ,

(tetrametilciclopentadienil) (butilciclopentadienil) MX_2 ,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{indenil})_2\text{MX}_2$,

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{tetra-hidroindenil})_2\text{MX}_2$,

(n-propil ciclopentadienil) $_2\text{MX}_2$,

(n-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(1-metil, 3-butil ciclopentadienil)₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃fenil))₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅fenil))₂MX₂,

(propil ciclopentadienil)(tetrametilciclopentadienil)MX₂,

(butil ciclopentadienil)₂MX₂,

(propil ciclopentadienil)₂MX₂, e misturas dos mesmos,

sendo que M é Zr ou Hf, e X é selecionado de F, Cl, Br, I, Me, benzil, CH₂SiMe₃, e C₁ a C₅ alquis ou alquenis.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de uma suspensão em diluente líquido de tolueno de sílica particulada, metilalumoxano e um ou mais compostos de catalisador serem secos por pulverização a uma taxa suficiente para produzir pelo menos 200 kg de composição de catalisador suportado em um período de 5 horas ou menos e tendo um teor de tolueno de 7% em peso ou menos.

16. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de uma suspensão em diluente líquido de tolueno de sílica particulada, metilalumoxano e um ou mais compostos de catalisador serem secos por pulverização a uma taxa suficiente para produzir pelo menos 500 kg de composição de catalisador suportado em um período de 5 horas ou menos e tendo um teor de tolueno de 7% em peso ou menos.

17. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a secagem por pulverização da suspensão para formar a composição de catalisador suportado incluir prover a suspensão um tempo de residência de 5 segundos a 60 segundos em uma câmara de secagem.