



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

(11) BR 112013029135-4 B1



(22) Data do Depósito: 28/03/2012

(45) Data de Concessão: 15/12/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

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

(30) Prioridade Unionista: 13/05/2011 US 61/485,724.

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

(72) Inventor(es): WESLEY R. MARIOTT; PHUONG A. CAO; DANIEL P. ZILKER; JOHN H. OSKAM; CLIFF R. MURE.

(86) Pedido PCT: PCT US2012030805 de 28/03/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/158260 de 22/11/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/11/2013

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE CATALISADOR SECAS EM ATOMIZADOR E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO QUE EMPREGAM AS MESMAS. São descritas neste caso composições de catalisadores secas em atomizador que compreendem um complexo de metal de transição e processos de polimerização que empregam as mesmas. Uma modalidade fornece uma composição de catalisador seca em atomizador que compreende um componente catalisador de metal de transição representado pela fórmula a seguir: e o processo de polimerização que emprega o mesmo.

"COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO"

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] São descritas neste caso composições de catalisador secas em atomizador que compreendem um complexo de metal de transição e processos de polimerização que empregam as mesmas.

ANTECEDENTES

[002] Progressos em polimerização e em catalisadores produziram novos polímeros que possuem propriedades físicas e mecânicas aperfeiçoadas úteis em uma ampla variedade de produtos e de aplicações. Com o desenvolvimento de novos catalisadores, a escolha da polimerização, tal como em solução, em suspensão, em alta pressão ou em fase gasosa, para produzir um polímero em particular foi bastante expandida. Os progressos na tecnologia da polimerização também forneceram processos mais eficazes, altamente produtivos e economicamente aperfeiçoados.

[003] Os catalisadores de metalloceno têm sido amplamente usados para produzir poliolefinas tais como polímeros de polietileno. Eles forneceram processos eficazes e uma variedade de polímeros novos e aperfeiçoados. Além disso, também foram usadas composições de catalisador que compreendem mais do que um catalisador ou um componente de catalisador, com efeito, que fornece mais do que um sítio ativo para polimerizar monômeros durante o processo de polimerização. Dois ou mais componentes de catalisador foram usados, por exemplo, para produzir polímeros multimodais. No entanto, existe um foco contínuo na indústria para o desenvolvimento de composições de catalisadores novas e aperfeiçoadas. Alguns mantiveram o foco no projeto das composições de catalisadores para produzir novos polímeros, outros em operabilidade melhorada e outros ainda na melhoria da produtividade do catalisador.

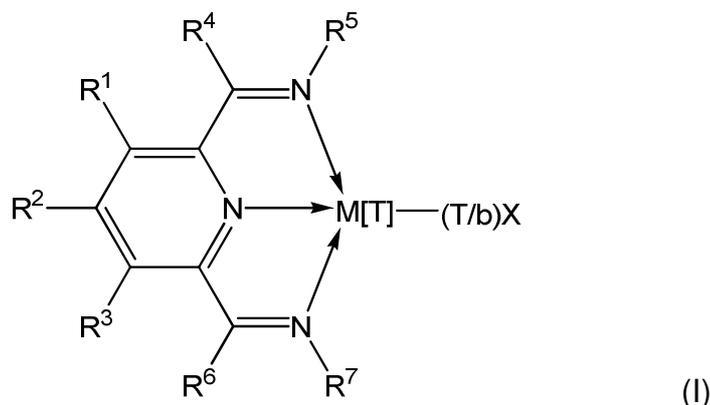
[004] Os polímeros produzidos com uma distribuição de peso molecular multimodal oferecem propriedades sem comparação para o produto. Os produtos multimodais podem ser produzidos por vários métodos, tais como misturação de polímeros diferentes que produzem polímeros multimodais sob uma série de

condições de reação e reagindo diferentes catalisadores sob uma única condição de reator. Um processo que foi provado ser comercialmente viável é a produção de sistemas de catalisador multimodais em que um sistema de catalisador compreende mais do que um catalisador ou um componente de catalisador, desse modo, com efeito, fornecendo mais do que um sítio ativo para polimerizar monômeros durante o processo de polimerização. Quando alimentado a um sistema de reação, cada componente catalisador concorrentemente produz um componente polímero com propriedades distintas do produto. O resultado global é uma composição de polímero com vantagens distintas do produto.

[005] Alguns processos e técnicas diferentes foram desenvolvidos para a obtenção de sistemas de catalisador multimodais e polímeros com estes sistemas de catalisador multimodais. Por exemplo, foram usadas composições de catalisadores bimodais que compreendem uma combinação de um Grupo 15 que contém composto de metal (um composto de bisamídeo) e um composto de metalloceno. Uma das vantagens destes sistemas de catalisador multimodais está na divisão do peso molecular (proporção de polímero de peso molecular alto para baixo produzido). A produtividade de um catalisador, isto é, a quantidade de polímero produzida por grama do catalisador, assim como a customização da divisão do peso molecular do polímero produzido com estes catalisadores multimodais pode ser um motivo de preocupação importante para os produtores de poliolefina. Desse modo, há uma necessidade contínua de catalisadores e de composições de catalisadores novos e aperfeiçoados.

SUMÁRIO

[006] São descritas neste caso composições de catalisadores secas em atomizador que compreendem um componente catalisador de metal de transição representado pela fórmula a seguir:



em que:

M é Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] ou Ru[IV];

X representa um átomo ou um grupo ligado covalentemente ou ionicamente ao metal M;

T é o estado de oxidação do metal;

b é a valência do átomo ou do grupo X e

R₁ a R₇ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída, arila, arila substituída com hidrocarbila, arila substituída com heterohidrocarbila, benzila, benzila substituída com hidrocarbila, benzila substituída com heterohidrocarbila e SiR'₃ em que cada R' é independentemente selecionado entre hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída e quando quaisquer dois ou mais de R₁ a R₇ forem hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída, arila, arila substituída com hidrocarbila, arila substituída com heterohidrocarbila, benzila, benzila substituída com hidrocarbila ou benzila substituída com heterohidrocarbila duas ou mais podem estar ligadas para formar um ou mais substituintes cíclicos.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[007] Estes desenhos ilustram certos aspectos da presente invenção e não precisavam ser usados para limitar ou definir a invenção.

[008] As FIGS. 1-5 são representações gráficas que apresentam revestimentos

de cromatografia de permeação em gel para várias resinas de polietileno produzidas por composições de catalisadores secas em atomizador.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[009] Antes de os presentes compostos, componentes, composições e/ou processos serem divulgados e descritos, precisa ser entendido que a não ser se for indicado de outra maneira esta invenção não é limitada a compostos, componentes, composições, reagentes, condições da reação, ligandos, estruturas de metaloceno específicas ou similares, tal como podem variar, a não ser se for especificado de outra maneira. Também precisa ser entendido que a terminologia usada neste caso tem a finalidade de descrever modalidades em particular apenas e não pretende ser limitativa.

[0010] São descritas neste caso composições de catalisadores secas em atomizador que compreendem um componente catalisador complexo de metal de transição. Também são fornecidas composições de catalisadores mistas secas em atomizador que compreendem um componente catalisador complexo de metal de transição e um componente catalisador não metaloceno, tal como um componente catalisador que contém grupo 15. Também são fornecidas composições de catalisadores mistas secas em atomizador que compreendem um componente catalisador complexo de metal de transição, um componente catalisador não metaloceno e um componente catalisador metaloceno. Também são aqui descritos processos de polimerização que empregam as composições de catalisadores secas em atomizador, os processos de obtenção das composições de catalisadores secas em atomizador e os produtos de polímero produzidos pelos processos de polimerização.

[0011] Foi descoberto que a produtividade de um catalisador complexo de metal de transição pode ser melhorada por secagem em atomizador. Além disso, também foi descoberto que a produtividade de uma composição de catalisador mista seca em atomizador que compreende um componente catalisador não metaloceno e/ou um componente catalisador metaloceno também pode ser melhorado por combinação com um catalisador complexo de metal de transição.

Isto é significativo pelo fato de que se pode fornecer um sistema de catalisador mais econômico quando este permite a preparação de um polímero a temperaturas mais baixas no reator e com maior produtividade do catalisador usando as modalidades das composições de catalisadores aqui descritas. Até mesmo ainda, foi descoberto que a distribuição de peso molecular de um produto polímero multimodal produzido com o uso de composições de catalisadores mistas secas em atomizador aqui descritas pode ser limitado e a proporção do fluxo de massa fundida diminuiu, por incorporação de um catalisador complexo de metal de transição à composição de catalisador seca em atomizador. Adicionalmente, também foi descoberto que os produtos de polímero multimodal com menor peso molecular global e, portanto, mais altos índices de fluidez podem ser produzidos por incorporação de um catalisador complexo de metal de transição na composição de catalisador mista seca em atomizador. Além disso, a incorporação de catalisador complexo de metal de transição à composição de catalisador mista seca em atomizador que compreende um componente catalisador não metalloceno e/ou um componente catalisador metalloceno pode fornecer a capacidade de se manipular o peso molecular e o índice de fluidez do polímero resultante assim como a distribuição de peso molecular e a proporção de índice de fluidez conservando ao mesmo tempo as propriedades globais do produto polímero.

[0012] Na descrição a seguir e nas reivindicações anexas, as formas no singular “um,” “uma” e “o, a” incluem as referências no plural a não ser se for especificado de outra maneira. Desse modo, por exemplo, a referência a “um grupo de saída” como em um grupamento “substituído com um grupo de saída” inclui mais do que um grupo de saída, tal que o grupamento pode ser substituído com dois ou mais de tais grupos. Similarmente, referência a “um átomo de halogênio” como em um grupamento “substituído com um átomo de halogênio” inclui mais do que um átomo de halogênio, tal que o grupamento pode ser substituído com dois ou mais átomos de halogênio, a referência a “um substituinte” inclui um ou mais substituintes, referência a “um ligando” inclui um ou mais ligandos e similares.

[0013] Como usado neste caso, todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos e a grupos da mesma são para a NEW NOTATION publicada em HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Décima Terceira Edição, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproduzida aqui com a permissão da IUPAC), a não ser se for feita referência à forma anterior de IUPAC anotada com numerais Romanos (que também aparecem no mesmo) ou a não ser se for observado de outra maneira.

[0014] O termo "catalisador," como usado neste caso, é usado intercambiavelmente com o termo "componente catalisador" e inclui qualquer composto ou componente ou combinação de compostos e componentes, que seja capaz de aumentar a velocidade de uma reação química, tal como a polimerização ou a oligomerização de uma ou mais olefinas.

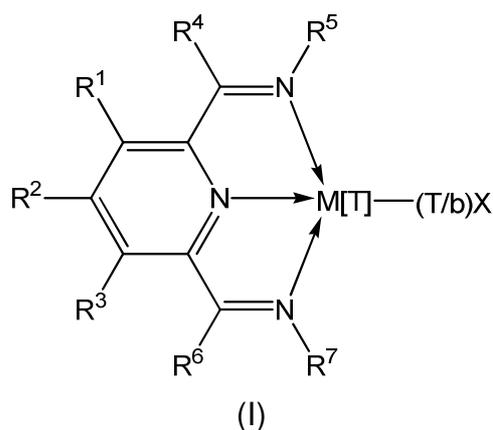
[0015] O termo "composição catalisadora" como usado neste caso, pode incluir qualquer número de catalisadores em qualquer combinação como aqui descrito, assim como qualquer ativador e suporte em qualquer combinação aqui descrita.

[0016] O termo "polímero multimodal," como usado neste caso, significa um polímero que compreende pelo menos uma "distribuição bimodal de peso molecular," cujo termo é entendido como possuindo a definição mais ampla que as pessoas peritas na técnica deram àquele termo como refletido em publicações impressas e patentes concedidas. Desse modo, um polímero multimodal pode possuir pelo menos dois picos de peso molecular. Por exemplo, uma única composição que inclui poliolefinas com pelo menos duas distribuições de peso molecular identificáveis é considerada como sendo um polímero "multimodal", como aquele termo é usado neste caso. Em algumas modalidades, sem que possuam pesos moleculares diferentes, os componentes polímeros podem possuir diferentes níveis de distribuições de comonomero.

Componentes catalisadores complexos de metal de transição

[0017] As composições de catalisadores aqui descritas podem compreender um componente catalisador complexo de metal de transição. Por exemplo, podem ser usadas composições de catalisadores secas em atomizador que compreendam

um componente catalisador complexo de metal de transição. As modalidades dos componentes catalisadores complexos de metal de transição que podem ser usadas incluem um complexo de metal de transição que possui uma estrutura de ligando que suporte bis (imino) piridila. Um exemplo de um complexo de metal de transição adequado pode ser representado pela fórmula a seguir (I):



em que:

M é Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] ou Ru[IV];

X representa um átomo ou um grupo ligado covalentemente ou ionicamente ao metal M;

T é o estado de oxidação do metal;

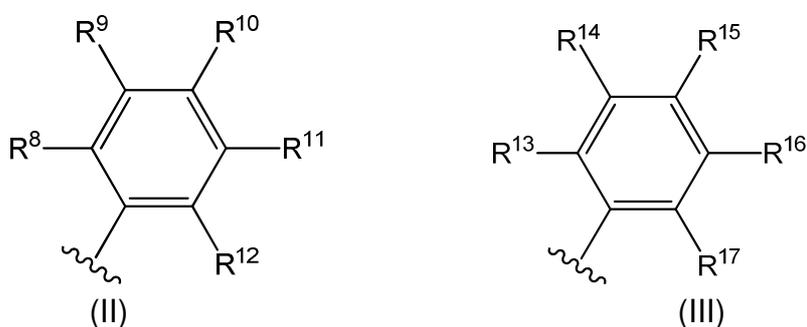
b é a valência do átomo ou do grupo X e

R₁ a R₇ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída, arila, arila substituída com hidrocarbila, arila substituída com heterohidrocarbila, benzila, benzila substituída com hidrocarbila, benzila substituída com heterohidrocarbila e SiR'₃ em que cada R' é independentemente selecionado entre hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída e quando quaisquer dois ou mais de R₁ a R₇ são hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída, arila, arila substituída com hidrocarbila, arila substituída com heterohidrocarbila, benzila,

benzila substituída com hidrocarbila ou benzila substituída com heterohidrocarbila duas ou mais podem estar ligadas para formar um ou mais substituintes cíclicos.

[0018] Em algumas modalidades, M na formula (I) acima é Fe[II], Fe[III], Ru[II], Mn[II], Co[II], Ru[III] ou Ru [IV].

[0019] Em algumas modalidades do complexo de metal de transição de Fórmula (I), R^5 pode ser representado pela fórmula (II) e R^7 pode ser representado pela fórmula (III):



em que:

R^8 a R^{17} são independentemente selecionados no grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila e heterohidrocarbila substituída, quando quaisquer dois ou mais de R^1 a R^4 , R^6 e R^8 a R^{17} são hidrocarbila, hidrocarbila substituída ou heterohidrocarbila substituída, duas ou mais podem estar ligadas para formar um ou mais substituintes cíclicos.

[0020] Os sistemas de anel de Fórmula (II) e (III) podem cada um ser independentemente grupos arila substituídos com hidrocarbila, por exemplo, 2, 6-hidrocarbifenila, 2, 4, 6-hidrocarbifenila ou poliaromático com anel fundido, por exemplo, 1-naftila, 2-naftila, 1-fenantrenila e 8-quinolinila.

[0021] Em algumas modalidades, pelo menos um de R^8 , R^{10} , R^{12} , R^{13} , R^{15} ou R^{17} é hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila ou heterohidrocarbila substituída. Por exemplo, pelo menos um de R^8 , R^{10} ou R^{12} e pelo menos um de R^{13} , R^{15} ou R^{17} é hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila ou heterohidrocarbila substituída. Em outro exemplo, R^8 , R^{10} , R^{12} , R^{13} , R^{15} ou R^{17} são todos independentemente selecionados no grupo que consiste em hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila ou heterohidrocarbila substituída. Em

outro exemplo ainda, R⁸, R¹⁰, R¹², R¹³, R¹⁵ ou R¹⁷ são todos independentemente selecionados no grupo que consiste em metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, tert-butila, n-pentila, neopentila, n-hexila, 4-metilpentila, n-octila, fenila e benzila.

[0022] R¹ a R⁴, R⁶ e R⁸ a R¹⁷ podem ser cada um independentemente selecionado no grupo que consiste em hidrogênio e C₁ a C₈ hidrocarbila, por exemplo, metila, etila, n-propila, n-butila, t-butila, n-hexila, n-octila, fenila e benzila. Por exemplo, R¹⁰ e R¹⁵ podem ser cada um independentemente selecionado no grupo que consiste em hidrogênio, C₁ a C₈ hidrocarbila (por exemplo, metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, tert.-butila, n-pentila, neopentila, n-hexila, 4-metilpentila, n-octila, fenila), benzila, flúor, cloro, bromo e iodo.

[0023] Em algumas modalidades, R⁵ é representado pela fórmula (II); R⁷ é representado pela fórmula (III); R¹, R², R³, R⁸, R⁹, R¹¹, R¹⁴, R¹⁶ e R¹⁷ são cada um hidrogênio; R⁴, R⁶, R¹² e R¹³, são cada um representado por metila e R¹⁰ e R¹⁵ são cada um representado por flúor.

[0024] Em algumas modalidades, R⁵ é representado pela fórmula (II); R⁷ é representado pela fórmula (III); R¹, R², R³, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹⁴, R¹⁵ e R¹⁶ são cada um hidrogênio e R⁴, R⁶, R⁸, R¹², R¹³ e R¹⁷ são cada um representado por metila.

[0025] Em algumas modalidades, R⁵ é representado pela fórmula (II); R⁷ é representado pela fórmula (III); R¹, R², R³, R⁹, R¹¹, R¹⁴ e R¹⁶ são cada um hidrogênio e R⁴, R⁶, R⁸, R¹⁰, R¹², R¹³, R¹⁵ e R¹⁷ são cada um representados por metila.

[0026] Em algumas modalidades, R⁵ é um grupo que possui a fórmula—NR¹⁸R¹⁹, R⁷ é um grupo que possui a fórmula—NR²⁰R²¹, em que R¹⁸ a R²¹ são independentemente selecionados no grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila e heterohidrocarbila substituída; quando quaisquer dois ou mais de R¹ a R⁴, R⁶ e R¹⁸ a R²¹ forem hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila ou heterohidrocarbila substituída, duas ou mais podem estar ligadas para formar um ou mais substituintes cíclicos.

[0027] Cada um dos átomos de nitrogênio é coordenado pelo por uma ligação “dativa”, isto é, uma ligação formada por doação de um par de elétrons solitários proveniente do átomo de nitrogênio. As ligações restantes em cada um destes átomos são ligações covalentes formadas por compartilhamento de elétrons entre os átomos e o ligando orgânico como apresentado na formula definida pelo complexo de metal ilustrado acima.

[0028] Os componentes catalisadores não metalloceno podem ser usados nas composições de catalisadores aqui descritas. Por exemplo, podem ser usadas composições de catalisadores mistas secas em atomizador que compreendem um componente catalisador complexo de metal de transição e um componente catalisador não metalloceno.

[0029] O componente catalisador não metalloceno pode ser um catalisador que contém Grupo 15. Como usado neste caso, o termo “catalisador que contém Grupo 15” inclui complexos de metal do Grupo 3 ao Grupo 12, em que o metal é 2 a 4 coordenado e o grupamento ou os grupamentos de coordenação incluem pelo menos dois átomos do Grupo 15 e até quatro átomos do Grupo 15. Por exemplo, o catalisador que contém Grupo 15 pode ser um complexo de um metal do Grupo 4 e de um a quatro ligandos, tal que o metal do Grupo 4 seja pelo menos 2 coordenado e o grupamento ou os grupamentos de coordenação incluem pelo menos dois nitrogênios. Exemplos de catalisador que contém Grupo 15 adequado são descritos na WO 99/01460; na EP 0893454A1 e nas Pats. U.S. N^{os}. 5.318.935; 5.889.128; 6.333.389B2; 6.271.325B1 e 7.718.566.

[0030] Em algumas modalidades, o catalisador que contém Grupo 15 pode incluir complexos imino-fenol do Grupo 4, complexos bis (amida) do Grupo 4 e complexos piridil-amida do Grupo que são ativos em relação à polimerização de olefina até qualquer extensão.

[0031] O catalisador que contém o Grupo 15 pode ser descrito pela formula (IV)a seguir:



[0032] Cada X da Fórmula (IV) pode ser independentemente selecionado no

grupo que consiste em íons de halogênio, hidretos, C₁ a C₁₂ alquilas, C₂ a C₁₂ alquenilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₇ a C₂₀ alquilarilas, C₁ a C₁₂ alcóxis, C₆ a C₁₆ arilóxis, C₇ a C₁₈ alquilarilóxis, C₁ a C₁₂ alquilas halogenados, C₂ a C₁₂ alquenilas halogenados, C₆ a C₁₂ arilas halogenados, C₇ a C₂₀ alquilarilas halogenados, C₁ a C₁₂ alcóxis halogenados, C₆ a C₁₆ arilóxis halogenados, C₇ a C₁₈ alquilarilóxis halogenados, C₁ a C₁₂ hidrocarbonetos contendo heteroátomo e derivados substituídos dos mesmos. Cada X também pode ser selecionado do grupo que consiste em alcóxidos, fenóxidos, carboxilatos, sulfonatos, triflatos, sulfetos substituídos com halogênio e derivados dos mesmos. Exemplos de carboxilatos adequados incluem, porém não estão limitados a, trifluoroacetato e pentafluorobenzoato. Exemplos de sulfonatos adequados, porém não estão limitados a, trifluorometanossulfonato (“triflato”) e benzeno sulfonato. Em algumas modalidades, cada X pode também ser selecionado entre alquil amidas fluoradas, alquenil amidas fluoradas, alquilaril amidas fluoradas, alcóxi amidas fluoradas, arilóxi amidas fluoradas, alquilarilóxis amidas fluoradas, amidas fluoradas e derivados das mesmas. Em algumas modalidades, pelo menos um X é um grupo arilóxi halogenado ou um derivado do mesmo. Por exemplo, pelo menos um X pode ser um grupo pentafluorofenóxi.

[0033] M de Fórmula (IV) pode ser selecionado entre os átomos do Grupo 3 ao Grupo 12 ou pode ser selecionado entre os átomos do Grupo 3 ao Grupo 10 ou pode ser selecionado entre os átomos do Grupo 3 ao Grupo 6 ou pode ser selecionado entre Ni, Cr, Ti, Zr e Hf ou pode ser selecionado entre Zr e Hf.

[0034] Cada β e γ de Fórmula (IV) pode ser grupos R que compreendem pelo menos um átomo do Grupo 14 ao Grupo 16 e β (quando presente) e γ são os grupos ligados a M através de entre 2 e 6 átomos do Grupo 14 ao Grupo 16, pelo menos dois átomos sendo átomos contendo Grupo 15. Mais particularmente, β e γ são grupos que podem ser selecionados entre Grupo 14 e Grupo 15 contendo: alquilas, arilas, alquilarilas e hidrocarbonetos heterocíclicos e combinações quimicamente ligadas dos mesmos ou podem ser selecionados entre Grupo 14 e Grupo 15 contendo: C₁ a C₁₀ alquilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₆ a C₁₈ alquilarilas e C₄ a

C₁₂ hidrocarbonetos heterocíclicos e combinações quimicamente ligadas dos mesmos ou podem ser selecionados entre C₁ a C₁₀ alquilaminas, C₁ a C₁₀ alcóxis, C₆ a C₂₀ alquilarilaminas, C₆ a C₁₈ alquilarilóxis e C₄ a C₁₂ hidrocarbonetos heterocíclicos contendo nitrogênio e C₄ a C₁₂ hidrocarbonetos heterocíclicos alquil substituídos contendo nitrogênio e quimicamente ligadas dos mesmos ou podem ser selecionados entre anilínicas, piridínicas, quinolínicas, pirrolínicas, pirimidínicas, purínicas, imidazínicas, indolínicas, grupos C₁ a C₆ alquil substituídos selecionados entre anilínicas, piridínicas, quinolínicas, pirrolínicas, pirimidínicas, purínicas, imidazínicas, indolínicas; grupos C₁ a C₆ alquilamina substituídos selecionados entre anilínicas, piridínicas, quinolínicas, pirrolínicas, pirimidínicas, purínicas, imidazínicas, indolínicas, anilínicas amina substituídas, piridínicas, quinolínicas, pirrolínicas, pirimidínicas, purínicas, imidazínicas e indolínicas; grupos hidróxi substituídos selecionados entre anilínicas, piridínicas, quinolínicas, pirrolínicas, pirimidínicas, purínicas, imidazínicas e indolínicas; fenilaminas metil substituídas e combinações das mesmas ligadas quimicamente.

[0035] Cada α de Fórmula (IV) pode ser um grupamento de ligação (ou de “formação de ponte”) que, quando presente, forma uma ligação química com cada um de β ou dois γ , formando desse modo um ligando “ $\gamma\alpha\gamma$ ”a.” ou “ $\gamma\alpha\beta$ ” ligado a M; α também pode compreender um átomo do Grupo 14 a Grupo 16 que pode estar ligado a M através do átomo do Grupo 14 ao Grupo 16 e mais particularmente, α pode ser um grupo formador de ponte divalente selecionado entre alquilenos, arílenos, alquenilenos, arílenos heterocíclicos, alquilarílenos, alquilenos contendo heteroátomo, alquenilenos contendo heteroátomo e hidrocarbonílenos heterocíclicos ou α pode ser selecionado no grupo que consiste em C₁ a C₁₀ alquilenos, C₂ a C₁₀ alquenilenos, C₆ a C₁₂ arílenos, C₁ a C₁₀ éteres divalentes, C₆ a C₁₂ arílenos contendo O- ou N-, C₂ a C₁₀ alquilenaminas, C₆ a C₁₂ arilenoaminas e derivados substituídos dos mesmos.

[0036] Na fórmula (IV), a é um número inteiro de 0 a 2, b é um número inteiro de 0 a 2 e g é um número inteiro de 1 a 2. Em algumas modalidades, a pode ser 0 ou 1 ou a pode ser 1. Em algumas modalidades, a é 1, b é 0 e g é 2. Na fórmula (IV), n é um número inteiro de 0 a 4. Em algumas modalidades, n pode ser um número

inteiro de 1 a 3 ou n pode ser um número inteiro de 2 a 3.

[0037] A composição de catalisador mista seca em atomizador pode possuir uma proporção molar do componente catalisador não metalloceno para o complexo de composição de catalisador metal de transição de desde aproximadamente 10:1 até aproximadamente 1:1, ou de desde aproximadamente 5:1 até aproximadamente 1:1 ou de desde aproximadamente 3:1 até aproximadamente 1:1.

[0038] Como usado neste caso, o termo “combinações das mesmas ligadas quimicamente” significa que grupos adjacentes, (grupos β e γ) podem formar uma ligação química entre as mesmas. Por exemplo, os grupos β e γ podem estar ligados quimicamente através de um ou mais grupos α entre si.

[0039] Como usado neste caso, os termos “alquilenaminas” e “arilenaminas” descrevem alquilaminas e arilaminas (respectivamente) que são deficientes por dois hidrogênios, desse modo formando ligações químicas com dois grupos γ adjacentes ou com grupos β e γ adjacentes. Desse modo, um exemplo de uma alquilenamina é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e um exemplo de um hidrocarbilen heterocíclico ou arileno amina é $-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-$ (piridina divalente). Um “alquilen-arilamina” é um grupo tal como, por exemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Catalisadores Componentes de Metalloceno

[0040] Catalisadores Componentes de Metalloceno podem ser usados nas composições de catalisadores aqui descritas. Por exemplo, podem ser usadas composições de catalisadores mistas secas em atomizador que compreendem um componente catalisador complexo de metal de transição e um componente catalisador metalloceno.

[0041] O componente catalisador metalloceno pode incluir catalisadores metalloceno tipicamente denominados compostos “meio sanduiche,” (isto é, pelo menos um ligando) ou “sanduiche completo,” (isto é, pelo menos dois ligandos) que possuem um ou mais ligandos Cp (ciclopentadienila e ligandos isolobais a ciclopentadienila) ligados a pelo menos um átomo de metal de Grupo 3 a Grupo 12 e um ou mais grupo (s) de saída ligados a pelo menos um átomo de metal.

Aqui a seguir, estes compostos serão denominados “metaloceno (s)” ou “componente (s) catalisador (es) metaloceno (s).”

[0042] Os Catalisadores Componentes de Metaloceno podem incluir compostos representados pela fórmula (V):



[0043] O átomo de metal “M” do componente catalisador metaloceno, como descrito no relatório descritivo e nas reivindicações, pode ser selecionado no grupo que consiste nos átomos dos Grupos 3 a 12 átomos e nos átomos do Grupo dos lantanídeos ou pode ser selecionado no grupo que consiste nos átomos dos Grupos 4, 5 e 6 ou pode ser um átomo de Ti, de Zr ou de Hf ou pode ser um átomo de Zr.

[0044] Os grupos ligados ao átomo de metal “M” são tais que os compostos descritos a seguir nas formulas e nas estruturas são neutros, a não ser se for indicado de outra maneira. O (s) ligando (s) Cp formam pelo menos uma ligação química com o átomo de metal M para formar o metaloceno. Os ligandos Cp são distintos dos grupos de saída ligados ao catalisador como pelo fato de que eles não são altamente suscetíveis às reações de substituição/abstração. Em algumas modalidades, M é como descrito acima; cada X está ligado quimicamente a M; cada grupo Cp está ligado quimicamente a M e n é 0 ou um número inteiro de 1 a 4 ou n é 1 ou 2.

[0045] Os ligandos representados por Cp^{A} e Cp^{B} na fórmula (V) podem ser os mesmos ou diferentes ligandos ciclopentadienila ou ligandos isolobal a ciclopentadienila, um ou ambos podem conter heteroátomos e um ou ambos podem ser substituídos por um ou mais grupos R. Por exemplo, Cp^{A} e Cp^{B} podem ser independentemente selecionados no grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetrahydroindenila, fluorenila e derivados não substituídos de cada um.

[0046] Independentemente, cada Cp^{A} e Cp^{B} de Fórmula (V) pode ser não substituído ou substituído com qualquer um ou combinação de grupos substituintes R. Exemplos não limitativos de grupos substituintes R como usados na fórmula (V) incluem radicais hidrogênio, hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores,

hidrocarbilas substituídas, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tíoxis, arilas, arilas substituídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, halogenetos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomo, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroilas, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidas, alcóxicarbonilas, arilóxicarbonilas, carbamoilas, alquil- e dialquil-carbamoilas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e combinações dos mesmos.

[0047] Os exemplos não limitativos de alquil substituintes R mais particulares associados com a fórmula (V) incluem grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, ciclopentila, ciclohexila, benzila, fenila, metilfenila e tert-butilfenila e similares, inclusive todos os seus isômeros, por exemplo, butila terciário, isopropila e similares. Outros radicais possíveis incluem alquilas e arilas substituídos tais como, por exemplo, radicais organometalóides fluorometila, fluroetila, difluoroetila, iodopropila, bromohexila, clorobenzila e hidrocarbila substituídos que incluem trimetilsilila, trimetilgermila, metildietilsilila e similares e radicais organometalóides hidrocarbila substituídos que incluem tris (trifluorometil) silila, metilbis (difluorometil) silila, bromometildimetilgermila e similares e radicais boro dissustituídos inclusive dimetilboro, por exemplo, e radicais dissustituídos do Grupo 15 inclusive dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicais Grupo 16 inclusive metóxi, etóxi, propóxi, fenóxi, metilsulfeto e etilsulfeto. Outros substituintes R incluem olefinas tais como porém não limitados a substituintes olefinicamente insaturados inclusive ligandos com terminação vinila, por exemplo, 3-butenila, 2-propenila, 5-hexenila e similares. Em algumas modalidades, pelo menos dois Grupos R, por exemplo dois Grupos R adjacentes, estão associados para formar uma estrutura em anel que possui de 3 a 30 átomos selecionados no grupo que consiste em carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo,

silício, germânio, alumínio, boro e combinações dos mesmos. Além disso, um grupo R substituinte tal como 1-butanila pode formar uma associação de ligação ao elemento M.

[0048] Cada X na fórmula (V) é independentemente selecionado no grupo que consiste em: qualquer grupo de saída; por exemplo, íons de halogênio, hidretos, hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores, hidrocarbilas substituídas, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tióxis, arilas, arilas substituídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, halogenetos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomo, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroilas, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, ariloxicarbonilas, carbomoilas, alquil- e dialquil-carbamoilas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e combinações das mesmas. Em algumas modalidades, X é C₁ a C₁₂ alquilas, C₂ a C₁₂ alquenilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₇ a C₂₀ alquilarilas, C₁ a C₁₂ alcóxis, C₆ a C₁₆ arilóxis, C₇ a C₁₈ alquilarilóxis, C₁ a C₁₂ fluoroalquilas, C₆ a C₁₂ fluoroarilas, ou C₁ a C₁₂ hidrocarbonetos contendo heteroátomo e derivados substituídos dos mesmos. Em algumas modalidades, X pode ser hidreto, íons de halogênio, C₁ a C₆ alquilas, C₂ a C₆ alquenilas, C₇ a C₁₈ alquilarilas, C₁ a C₆ alcóxis, C₆ a C₁₄ arilóxis, C₇ a C₁₆ alquilarilóxis, C₁ a C₆ alquilcarboxilatos, C₁ a C₆ alquilcarboxilatos fluorados, C₆ a C₁₂ arilcarboxilatos, C₇ a C₁₈ alquilarilcarboxilatos, C₁ a C₆ fluoroalquilas, C₂ a C₆ fluoroalquenilas ou C₇ a C₁₈ fluoroalquilarilas. Em algumas modalidades, X pode ser selecionado entre hidreto, cloreto, fluoreto, metila, fenila, fenóxi, benzóxi, tosila, fluorometilas e fluorofenilas ou pode ser selecionado entre C₁ a C₁₂ alquilas, C₂ a C₁₂ alquenilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₇ a C₂₀ alquilarilas, C₁ a C₁₂ alquilas substituídas, C₆ a C₁₂ arilas substituídas, C₇ a C₂₀ alquilarilas substituídas e C₁ a C₁₂ alquilas contendo

heteroátomo, arilas C₁ a C₁₂ contendo heteroátomo e C₁ a C₁₂ alquilarilas contendo heteroátomo ou pode ser selecionado entre cloreto, fluoreto, C₁ a C₆ alquilas, C₂ a C₆ alquenilas, C₇ a C₁₈ alquilarilas, C₁ a C₆ alquilas halogenados, C₂ a C₆ alquenilas halogenados e C₇ a C₁₈ alquilarilas halogenados ou pode ser selecionado entre fluoreto, metila, etila, propila, fenila, metilfenila, dimetilfenila, trimetilfenila, fluorometilas (mono-, di- e trifluorometilas) e fluorofenilas (mono-, di-, tri-, tetra- e pentafluorofenilas). Em algumas modalidades, pelo menos um X é um grupo arilóxi halogenado ou um derivado do mesmo. Por exemplo, pelo menos um X pode ser um grupo pentafluorofenóxi.

[0049] O componente catalisador metalloceno pode incluir aqueles metallocenos de Fórmula (V) em que Cp^A e Cp^B formam ponte entre si pelo menos por meio de um grupo formador de ponte, (A), tal que a estrutura seja representada pela fórmula (VI):



[0050] Estes compostos em ponte representados pela fórmula (VI) são conhecidos como “metallocenos em ponte.” Cp^A, Cp^B, M, X e n são como definidos acima para a fórmula (V) e em que cada ligando Cp está ligado quimicamente a M e (A) está ligado quimicamente a cada Cp. Exemplos não limitativos de grupo formador de ponte (A) incluem alquilas divalentes, alquilas divalentes inferiores, alquilas divalentes substituídas, heteroalquilas divalentes, alquenilas divalentes, alquenilas divalentes inferiores, alquenilas divalentes substituídas, heteroalquenilas divalentes, alquinilas divalentes, alquinilas divalentes inferiores, alquinilas divalentes substituídas, heteroalquinilas divalentes, alcóxis divalentes, alcóxis divalentes inferiores, arilóxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios divalentes inferiores, ariltios divalentes, arilas divalentes, arilas divalentes substituídas, heteroarilas divalentes, aralquilas divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilas divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilas divalentes, haloalquenilas divalentes, haloalquinilas divalentes, heteroalquilas divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilas divalentes, grupos divalentes contendo heteroátomo, hidrocarbilas divalentes, hidrocarbilas divalentes inferiores, hidrocarbilas

divalentes substituídas, heterohidrocarbilas divalentes, sililas divalentes, borilas divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes e tioéteres divalentes. Exemplos não limitativos adicionais de grupo formador de ponte A incluem grupos hidrocarbonetos divalentes contendo pelo menos um átomo do Grupo 13 a 16, tal como, porém não limitado a pelo menos um de um átomo de carbono, de oxigênio, de nitrogênio, de silício, de alumínio, de boro, de germânio e de estanho e combinações dos mesmos; em que o heteroátomo também pode ser um C₁ a C₁₂ alquil ou aril substituída para satisfazer a valência neutra. O grupo formador de ponte (A) também pode conter grupos substituintes R como definido acima para a fórmula (V) incluindo radicais de halogênio e ferro. Mais em particular exemplos não limitativos de grupo formador de 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 independentemente selecionado no grupo que consiste em hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila, halocarbila substituída, organometalóide halocarbila substituído, boro disubstituído, átomos do Grupo 15 disubstituídos, átomos do Grupo 16 substituídos e radical halogênio e em que dois ou mais R' podem estar associados para formar um anel ou um sistema de anel. Em algumas modalidades, o componente catalisador metalloceno de Fórmula (VI) em forma de ponte possui dois ou mais grupos formadores de pontes (A).

[0051] Outros exemplos não limitativos de grupo formador de ponte (A) incluem metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1, 2-dimetiletileno, 1, 2-difeniletileno, 1, 1, 2, 2-tetramiletileno, dimetilsilila, dietilsilila, metil-etilsilila, trifluorometilbutilsilila, bis (trifluorometil) silila, di (n-butil) silila, di (n-propil) silila, di (i-propil) silila, di (n-hexil) silila, diciclohexilsilila, difenilsilila, ciclohexilfenilsilila, t-butilciclohexilsilila, di (t-butilfenil) silila, di (p-tolil) silila e os grupamentos correspondentes em que o átomo de Si é substituído por um átomo de Ge ou de C; dimetilsilila, dietilsilila, dimetilgermila e dietilgermila.

[0052] Em outra modalidade, o grupo formador de ponte (A) também pode ser cíclico, compreendendo, por exemplo, 4 a 10, 5 a 7 membros no anel em uma modalidade mais particular. Os membros no anel podem ser selecionados entre os elementos mencionados antes, entre um ou mais de B, C, Si, Ge, N e O em uma modalidade em particular. Exemplos não limitativos de estruturas do anel que podem estar presentes como ou parte do grupamento formador de ponte são ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno 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 podem ser cis-, trans- ou uma combinação.

[0053] O grupo cíclico formador de pontes (A) pode ser saturado ou não saturado e/ou conter um ou mais substituintes e/ou estar fundido a uma ou mais outras estruturas do anel. Se presente, um ou mais substituintes pode ser um hidrocarbila (por exemplo, alquila tal como metila) ou halogênio (por exemplo, F, Cl). Um ou mais grupos Cp cujos grupamentos formadores de pontes cíclicos anteriores podem ser opcionalmente fundidos podem ser saturados ou não saturados e são selecionados no grupo que consiste naqueles que possuem 4 a 10, mais particularmente 5, 6 ou 7 elementos no anel (selecionados no grupo que consiste em C, N, O e S em uma modalidade em particular), tais como, por exemplo, ciclopentila, ciclohexila e fenila. Além disso, estas estruturas do anel podem elas mesmas estar fundidas tal como, por exemplo, no caso de um grupo naftila. Além disso, estas estruturas do anel (opcionalmente fundidas) podem conter um ou mais substituintes. Exemplos não limitativos ilustrativos destes substituintes são grupos hidrocarbila (particularmente alquila) e átomos de halogênio.

[0054] Os ligandos Cp^A e Cp^B de Fórmula (V) e (VI) podem ser diferentes entre si em algumas modalidades e podem ser os mesmos em outras modalidades.

[0055] Os Catalisadores Componentes de Metalloceno podem incluir compostos metalloceno mono-ligandos (por exemplo, catalisadores mono componentes ciclopentadienila) tais como descrito na WO 93/08221.

[0056] O componente catalisador metalloceno pode ser um metalloceno “meio sanduiche” sem ponte representado pela fórmula (VII):



[0057] Na fórmula VII, Cp^{A} é definido como para os grupos Cp na fórmula (V) e é um ligando que está ligado a M; cada Q é independentemente ligado a M; Q é também ligado a Cp^{A} em uma modalidade; X é um grupo de saída como descrito acima na fórmula (V); n está na faixa de desde 0 a 3 e é 1 ou 2 em uma modalidade; q está na faixa de desde 0 a 3 e é 1 ou 2 em uma modalidade. Em uma modalidade, Cp^{A} é selecionado no grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetrahydroindenila, fluorenila, versões substituídas dos mesmos e combinações dos mesmos.

[0058] Na fórmula (VII), Q pode ser selecionado no grupo que consiste em ROO^- , RO^- , R(O)^- , $-\text{NR}-$, $-\text{CR}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CR}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{SiR}_3$, $-\text{PR}_2$, $-\text{H}$ e grupos arila substituídos e não substituídos, em que R é selecionado no grupo que consiste em hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores, hidrocarbila substituídas, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tióxis, arilas, arilas substituídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, halogenetos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomo, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroilas, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, arilóxicarbonilas, carbomoilas, alquil- e dialquil-carbamoilas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, R pode ser selecionado entre C_1 a C_6 alquilas, C_6 a C_{12} arilas, C_1 a C_6 alquilaminas, C_6 a C_{12} alquilarilaminas, C_1 a C_6 alcóxis, C_6 a C_{12} arilóxis e similares. Exemplos não limitativos de Q incluem grupamentos C_1 a C_{12} carbamatos, C_1 a C_{12} carboxilatos (por exemplo, pivalato), C_2 a C_{20} alilas e C_2 a C_{20} heteroalila.

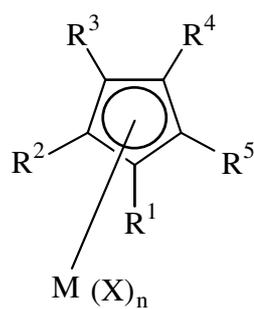
[0059] Descrito de outra maneira, os metallocenos “meio sanduiche” acima podem ser descritos como na fórmula (VIII), tal como descrito, por exemplo, na US 6.069.213:



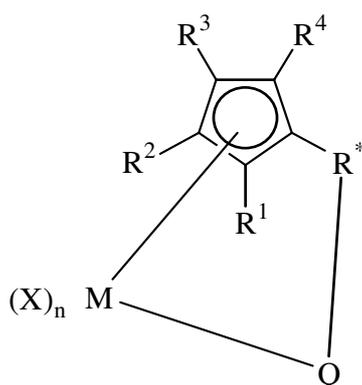
[0060] Na fórmula (VIII), M, Cp^A, X e n são como definidos acima e Q₂GZ forma uma unidade de ligando podentado (por exemplo, pivalato), em que pelo menos um dos grupos Q forma uma ligação com M e é definido tal que cada Q é independentemente selecionado no grupo que consiste em –O–, –NR–, –CR₂– e –S–; G é carbono ou silício e Z é selecionado no grupo que consiste em R, –OR, –NR₂, –CR₃, –SR, –SiR₃, –PR₂ e hidreto, contanto que quando Q for –NR–, então Z é selecionado no grupo que consiste em –OR, –NR₂, –SR, –SiR₃, –PR₂ e contanto que a valência neutral para Q seja satisfeita por Z e em que cada R é independentemente selecionado no grupo que consiste em hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores, hidrocarbila substituídas, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tíoxis, arilas, arilas substituídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, halogenetos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomo, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroilas, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilas, ariloxicarbonilas, carbomoilas, alquil- e dialquil-carbamoilas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e combinações dos mesmos. Em outra modalidade, R é selecionado no grupo que consiste em grupos contendo C₁ a C₁₀ heteroátomo, C₁ a C₁₀ alquilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₆ a C₁₂ alquilarilas, C₁ a C₁₀ alcóxis e C₆ a C₁₂ arilóxis. Em uma modalidade em particular, n é 1 ou 2.

[0061] Na fórmula (VIII), m é um número inteiro de 1 a 7; m é um número inteiro de 2 a 6 em uma modalidade mais em particular e T é um grupo formador de ponte selecionado no grupo que consiste em C₁ a C₁₀ alquilenos, C₆ a C₁₂

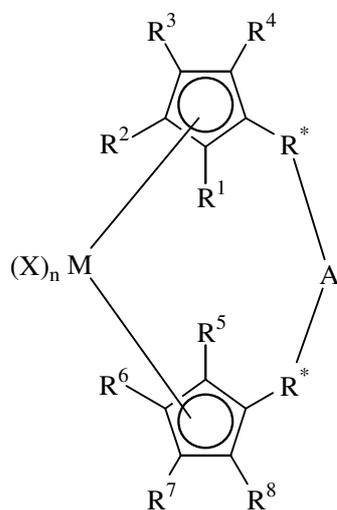
arilenos e grupos contendo C₁ a C₁₀ heteroátomo e grupos C₆ a C₁₂ heterocíclicos; em que cada grupo T forma ponte adjacentes a grupos “Cp^AM(Q₂GZ)X_n” e está ligado quimicamente ao grupo Cps e [0062] O componente catalisador metalloceno pode ser descrito mais particularmente em estruturas (IXa-i), (IXa-ii), (IXb), (IXc), (IXd), (IXe) e (IXf):



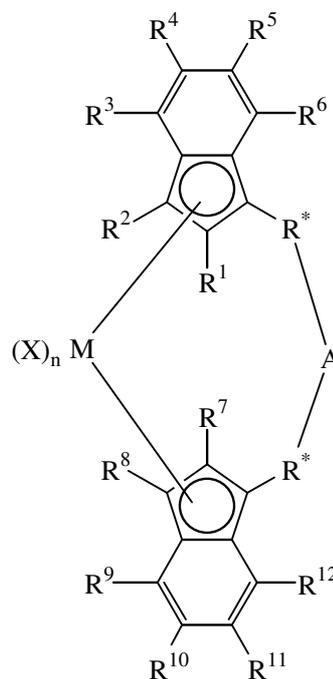
(IXa-i)



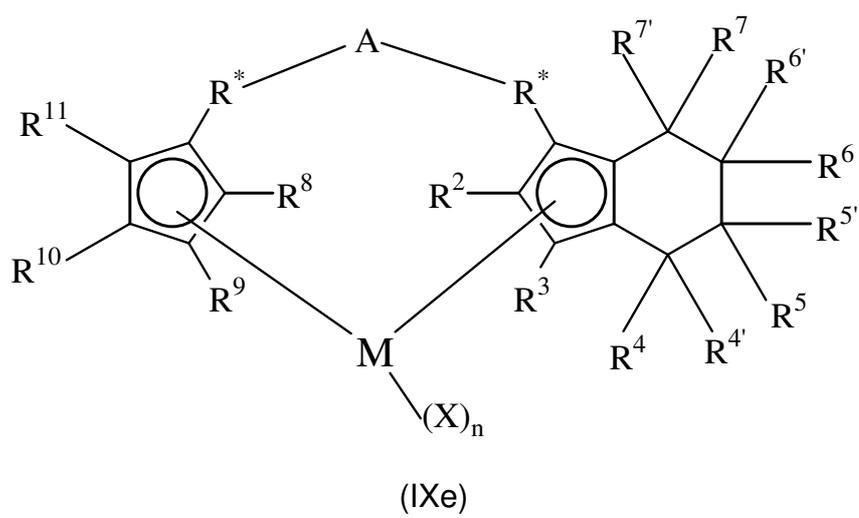
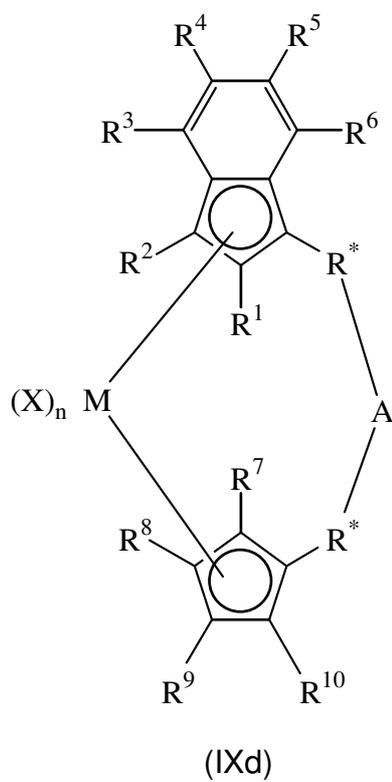
(IXa-ii)

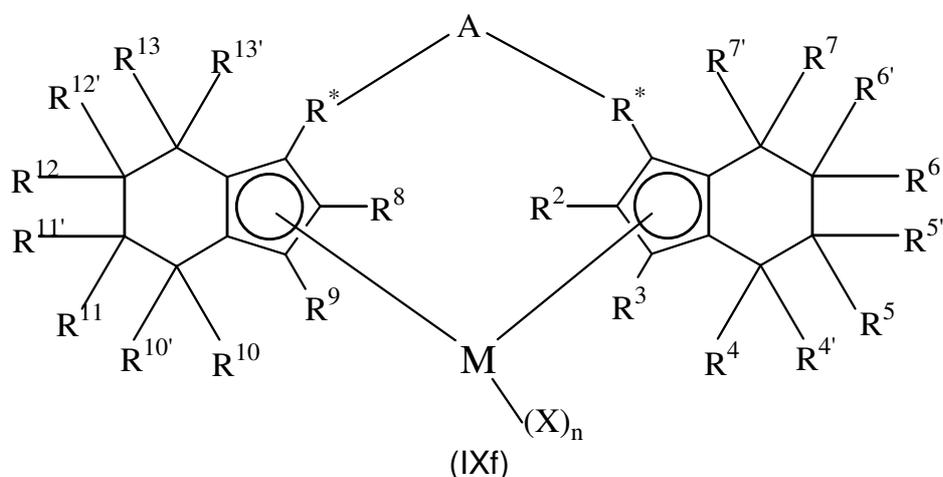


(IXb)



(IXc)





[0063] Nas estruturas (IXa-i) a (IXf), M pode ser selecionado no grupo que consiste em átomos do Grupo 3 ao Grupo 12 ou pode ser selecionado entre o Grupo 3 ao Grupo 10 ou pode ser selecionado entre os átomos do Grupo 3 ao Grupo 6 ou pode ser selecionado no grupo que consiste em átomos do Grupo 4 ou pode ser selecionado entre Zr ou Hf ou pode ser Zr.

[0064] Nas estruturas (IXa-i) a (IXf), Q pode ser selecionado no grupo que consiste em hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores, hidrocarbila substituídas, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tióxis, arilas, arilas substituídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, halogenetos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomo, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminos, aminos, cicloalquilas, acilas, aroilas, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, arilóxicarbonilas, carbamoilas, alquil- e dialquil-carbamoilas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos, alquilenos, arilas, arilenos, alcóxis, arilóxis, aminos, arilaminas (por exemplo, piridila) alquilaminas, fosfinas, alquifosfinas, alquilas substituídas, arilas substituídas, substituídas alcóxis, substituídas arilóxis, substituídas aminos, substituídas alquilaminas, substituídas fosfinas, substituídas alquifosfinas,

carbamatos, heteroalilas, carboxilatos (exemplos não limitativos de carbamatos adequados e carboxilatos include trimetilacetato, trimetilacetato, metilacetato, p-toluato, benzoato, dietilcarbamato e dimetilcarbamato), alquilas fluoradas, arilas fluoradas 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.

[0065] Nas estruturas (IXa-ii) a (IXf), cada R* pode ser independentemente selecionado no grupo que consiste em alquilas divalentes, alquilas divalentes inferiores, alquilas divalentes substituídas, heteroalquilas divalentes, alquenilas divalentes, alquenilas divalentes inferiores, alquenilas divalentes substituídas, heteroalquenilas divalentes, alquinilas divalentes, alquinilas divalentes inferiores, alquinilas divalentes substituídas, heteroalquinilas divalentes, alcóxis divalentes, alcóxis divalentes inferiores, arilóxis divalentes, alquiltios divalentes, alquil tios divalentes inferiores, ariltios divalentes, arilas divalentes, arilas divalentes substituídas, heteroarilas divalentes, aralquilas divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilas divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilas divalentes, haloalquenilas divalentes, haloalquinilas divalentes, heteroalquilas divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilas divalentes, grupos divalentes contendo heteroátomo, hidrocarbilas divalentes, hidrocarbilas divalentes inferiores, hidrocarbilas divalentes substituídas, heterohidrocarbilas divalentes, sililas divalentes, borilas divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, amins divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Em algumas modalidades, cada R* pode ser independentemente selecionado entre hidrocarbilas divalentes e hidrocarbilenos contendo heteroátomo ou pode ser selecionado entre alquilenos, alquilenos substituídos e hidrocarbilenos contendo heteroátomo ou pode ser selecionado entre C₁ a C₁₂ alquilenos, C₁ a C₁₂ alquilenos substituídos e C₁ a C₁₂ hidrocarbilenos contendo heteroátomo ou pode ser selecionado entre C₁ a C₄ alquilenos. Em algumas modalidades de (IXb) a (IXf), ambos os grupos R* são os mesmos.

[0066] Nas estruturas (IXa-i) a (IXf), A é como descrito acima para (A) na estrutura

(VI). Em algumas modalidades, A pode ser selecionado entre uma ligação química, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-NR-$, $=SiR_2$, $=GeR_2$, $=SnR_2$, $-R_2SiSiR_2-$, $RP=$, C_1 a C_{12} alquilenos, C_1 a C_{12} alquilenos substituídos, C_4 a C_{12} hidrocarbonetos cíclicos divalentes e grupos arila substituídos e não substituídos ou pode ser selecionado entre C_5 a C_8 hidrocarbonetos cíclicos, $-CH_2CH_2-$, $=CR_2$ e $=SiR_2$.

[0067] Nas estruturas (IXa-i) a (IXf), cada R pode ser independentemente selecionado entre alquilas, cicloalquilas, arilas, alcóxis, fluoroalquilas e hidrocarbonetos contendo heteroátomo ou pode ser selecionado entre C_1 a C_6 alquilas, fenilas substituídas, fenila e C_1 a C_6 alcóxis ou pode ser selecionado entre metóxi, metila, fenóxi e fenila. Em algumas modalidades, A pode estar ausente, em cujo caso cada R^* é definido como para R^1-R^{13} ; cada X é como descrito acima em (I); n é um número inteiro de 0 a 4 e de 1 a 3 em outra modalidade e 1 ou 2 em outra modalidade ainda e R^1 a R^{13} are independentemente selecionados entre radicais hidrogênio, hidrocarbilas, hidrocarbilas inferiores, hidrocarbila substituídas, heterohidrocarbilas, alquilas, alquilas inferiores, alquilas substituídas, heteroalquilas, alquenilas, alquenilas inferiores, alquenilas substituídas, heteroalquenilas, alquinilas, alquinilas inferiores, alquinilas substituídas, heteroalquinilas, alcóxis, alcóxis inferiores, arilóxis, hidroxilas, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tíoxis, arilas, arilas substituídas, heteroarilas, aralquilas, aralquilenos, alcarilas, alcarilenos, halogenetos, haloalquilas, haloalquenilas, haloalquinilas, heteroalquilas, heterociclos, heteroarilas, grupos contendo heteroátomo, sililas, borilas, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilas, acilas, aroilas, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilas, ariloxicarbonilas, carbomoilas, alquil- e dialquil-carbamoilas, acilóxis, acilaminos e aroilaminos. R^1 a R^{13} também podem ser selecionados independentemente de C_1 a C_{12} alquilas, C_2 a C_{12} alquenilas, C_6 a C_{12} arilas, C_7 a C_{20} alquilarilas, C_1 a C_{12} alcóxis, C_1 a C_{12} fluoroalquilas, C_6 a C_{12} fluoroarilas e C_1 a C_{12} hidrocarbonetos contendo heteroátomo e derivados substituídos dos mesmos; ou pode ser selecionado entre radical hidrogênio, radical flúor, radical cloro, radical bromo, C_1 a C_6 alquilas, C_2 a C_6 alquenilas, C_7 a

C₁₈ alquilarilas, C₁ a C₆ fluoroalquilas, C₂ a C₆ fluoroalquenilas ou C₇ a C₁₈ fluoroalquilarilas; ou pode ser selecionado entre radical hidrogênio, radical flúor, radical cloro, metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutila, butila terciário, hexila, fenila, grupos 2, 6-di-metilfenila e 4-butilfenila terciário; em que os Grupos R adjacentes podem formar um anel, saturado, parcialmente saturado ou completamente saturado.

[0068] A estrutura do componente catalisador metalloceno representado por (IXa) pode assumir muitas formas tal como descrita, na US 5.026.798, US 5.703.187 e US 5.747.406, inclusive uma estrutura de dímero ou oligomérica, tal como descrito, por exemplo, na US 5.026.798 e US 6.069.213.

[0069] Em uma modalidade em particular do metalloceno representado em (Vd), R¹ e R² formam um sistema de anel de carbono conjugado de 6 elementos que pode ou não ser substituído.

[0070] É considerado que os componentes catalisadores metalloceno descritos acima incluem seus isômeros estruturais ou ópticos ou enantioméricos (mistura racêmica) e pode ser um enantiômero puro em uma modalidade.

[0071] Como usado neste caso, um componente catalisador metalloceno simples, em ponte, assimetricamente substituído que possui um racêmico e/ou meso isômero, ele mesmo, não constitui pelo menos dois Catalisadores Componentes de Metalloceno diferentes em ponte.

[0072] O “composto catalisador metalloceno”, também denominado neste caso o “componente catalisador metalloceno” pode compreender qualquer combinação de qualquer “modalidade” aqui descrita.

[0073] Os compostos e catalisadores metalloceno são conhecidos na técnica e qualquer um ou mais podem ser utilizados neste caso. Os metallocenos adequados incluem, porém não estão limitados a todos os metallocenos descritos nas Patentes U.S. citadas antes, assim como aquelas descritas e citadas nas Pats. U.S. N^{os}. 7.179.876, 7.169.864, 7.157.531, 7.129.302, 6.995.109, 6.958.306, 6.884.748, 6.689.847, Pedido de Pat. U.S. Pub. N^o. 2007/0055028 e Pedidos de Pat. PCT Publicados N^{os}. 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. Os catalisadores adicionais adequados para uso neste caso incluem aqueles descritos nas Pats. U.S. N^{os}. 6.309.997, 6.265.338, Pedido de Pat. U.S. Pub. N^o. 2006/019925 e os artigos a seguir: 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.

Ativadores

[0074] As composições de catalisadores também podem compreender um ativador. Como usado neste caso, o termo “ativador” refere-se a qualquer composto ou componente ou combinação de compostos e componentes, capaz de melhorar a capacidade de um catalisador de oligomerizar ou de polimerizar monômeros não saturados, tais como olefinas. Precisava ser entendido que as composições de catalisadores podem ser ativadas para catálise de oligomerização e/ou de polimerização de qualquer maneira suficiente para permitir coordenação ou oligomerização catiônica e ou polimerização.

[0075] De modo geral, as modalidades dos catalisadores podem conter um ligando aniônico formal, tal como hidreto ou hidrocarbila, com um sítio de coordenação adjacente acessível a um monômero não saturado. A coordenação de um monômero não saturado ao sítio de coordenação adjacente permite uma reação de introdução migratória para formar um metal alquila. A repetição deste processo provoca o crescimento da cadeia associado com a oligomerização e/ou com a polimerização. Um ativador desse modo pode ser qualquer composto ou componente ou combinação de compostos e componentes, que facilita a formação de um composto de metal de transição que contém uma olefina adjacente coordenada e hidreto ou hidrocarbila.

[0076] Quando o composto de metal de transição contém, por exemplo, pelo menos um ligando hidreto ou hidrocarbila, a ativação pode ser conseguida por remoção de aniônico formal ou ligando (s) nêutron (s), de mais alta afinidade de ligação do que o monômero não saturado. Este processo de remoção, também

chamado de abstração, pode possuir uma velocidade cinética que seja de primeira ordem ou não de primeira ordem em relação ao ativador. Os ativadores que removem os ligandos aniônicos são denominados ativadores de ionização. Alternativamente, os ativadores que removem os ligandos neutros são denominados ativadores de não ionização. Exemplos de ativadores podem incluir ácidos de Lewis fortes que podem representar o papel de um ativador de ionização ou de um ativador de não ionização.

[0077] Quando o composto de metal de transição não contém, por exemplo, pelo menos um hidreto ou hidrocarbila ligandos, então a ativação pode ser um processo em uma etapa ou um processo em multi etapa. Uma etapa neste processo pode incluir a coordenação de um grupo hidreto ou hidrocarbila ao composto de metal. Uma etapa de ativação separada pode incluir a remoção de ligandos aniônicos ou neutros de maior afinidade de ligação do que o monômero não saturado. Estas etapas de ativação podem ocorrer, por exemplo, na presença de uma olefina e ocorrer seja em série ou em paralelo. É possível mais do que uma sequencia de etapas de ativação para se conseguir ativação. O ativador também pode agir como uma coordenada para o grupo hidreto ou hidrocarbila ao composto de metal de transição. Quando o composto de metal de transição não contém pelo menos um ligando de um hidreto ou hidrocarbila, porém não contém pelo menos um ligando grupo funcional, a ativação pode ser efetuada por substituição do grupo funcional com um grupo hidreto, hidrocarbila ou hidrocarbila substituído. Esta substituição pode ser efetuada com reagentes hidreto ou alquila apropriados do grupo de 1, 2, 12, 13 elementos como são conhecidos na técnica para se conseguir ativação, pode ser necessário também remover ligandos aniônicos ou neutros de afinidade de ligação mais alta do que o monômero não saturado.

[0078] Em algumas modalidades, o ativador também pode agir para coordenar um grupo hidreto ou hidrocarbila ao composto de metal de transição. Se o composto de metal de transição não contém ligandos aniônicos, então um hidreto, um hidrocarbila ou um hidrocarbila substituído pode ser coordenado a um metal

que usa próton eletrofílico ou reagentes de transferência de alquila representados por $H^+(LB)_nA^-$, $(R)^+(LB)_nA^-$. R pode ser um hidrocarbila ou um hidrocarbila substituído; LB é uma base de Lewis e em que $n=0, 1$ ou 2 . Exemplos não limitativos de bases de Lewis são dietil éter, dimetil éter, etanol, metanol, água, acetonitrila, N, N-dimetilanilina. A^- é um ânion, em uma modalidade, um hidrocarboneto substituído, um grupo funcional ou um ânion não coordenante. Exemplos não limitativos de A^- podem incluir halogenetos, carboxilatos, fosfatos, sulfatos, sulfonatos, boratos, aluminatos, alcóxidos, tioalcóxidos, hidrocarboneto aniônicos substituídos, complexos de metal aniônicos e similares.

[0079] Exemplos adicionais de ativadores adequados incluem aqueles descritos na WO 98/07515, tal como o fluoroaluminato de tris (2, 2', 2'' - nonafluorobifenila). Combinações de ativadores também são considerados, por exemplo, alumoxanos e ativadores de ionização em combinação como descrito nas referências a seguir podem ser usadas, EP-B1 0 573 120, WO 94/07928, WO 95/14044 e U.S. Pat. Nos. 5.153.157 e 5.453.410, A WO 98/09996 descreve a ativação dos compostos catalisadores metallocenos com percloratos, periodatos e iodatos inclusive seus hidratos. A WO 98/30602 e a WO 98/30603 descrevem o uso de (2, 2'-bisfenil-ditrimetilssilicato) de lítio.4THF como um ativador para um composto catalisador metalloceno. A WO 99/18135 descreve o uso de ativadores organo-boro-alumínio. A EP-B1-0 781 299 descreve o uso de um sal de silício em combinação com um ânion não coordenante compatível. A WO 2007/024773 sugere o uso de suportes-ativadores que podem compreender um óxido sólido tratado quimicamente, mineral argila, mineral silicato ou qualquer combinação dos mesmos. Além disso, os processos de ativação tais como o uso de radiação (ver, por exemplo, a EP-B1-0 615 981), oxidação eletroquímica e similares também são considerados como processos de ativação para as finalidades de tornar o composto catalisador neutro metalloceno ou precursor um cátion de metalloceno capaz de polimerizar olefinas. Outros ativadores ou processos para a ativação de um composto catalisador metalloceno são descritos, por exemplo, nas Pats. U.S. N^{os}. 5.849.852, 5.859.653 e 5.869.723 e na PCT WO 98/32775.

[0080] Os ativadores alumoxanos podem ser utilizados como um ativador na composição de catalisador da invenção. Os alumoxanos são de modo geral compostos oligoméricos que contêm subunidades --Al(R)--O--, em que R é um grupo alquila. Exemplos de alumoxanos incluem metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Os alquilalumoxanos e os alquilalumoxanos modificados são adequados como catalisadores ativadores, particularmente quando o ligando abstraível for um halogeneto. Também podem ser usadas misturas de alumoxanos diferentes e de alumoxanos modificados. Os alumoxanos também são descritos, por exemplo, nas Pats. U.S. N^{os}. 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,

[0081] Quando o ativador for um alumoxano (modificado ou não modificado), algumas modalidades selecionam a quantidade máxima de ativador a um excesso molar de 5000 vezes de Al/M em relação ao catalisador precursor (por sítio catalítico de metal). A proporção molar mínima de ativador para catalisador-precursor é de 1:1, por exemplo.

[0082] Os alumoxanos podem ser produzidos pela hidrólise do respectivo composto de trialquilalumínio. Para fins de exemplo, o MMAO pode ser produzido pela hidrólise de trimetilalumínio e de um trialquilalumínio superior tal como o triisobutilalumínio. Os MMAO's são de modo geral mais solúveis em solventes alifáticos e mais estáveis durante a armazenagem. Há uma variedade de processos para preparar o alumoxano e os alumoxanos modificados, cujos exemplos não limitativos são descritos, por exemplo, nas Pats. U.S. N^{os}. 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 Européias 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. Em algumas modalidades, pode ser usado um metilalumoxano visualmente transparente. Um alumoxano turvo ou gelificado pode ser filtrado para produzir uma solução transparente ou o alumoxano transparente pode ser decantado da solução turva. Outro alumoxano é um metil alumoxano modificado (MMAO) do tipo cocatalisador 3A (comercialmente disponível pela Akzo Chemicals, Inc. sob o nome comercial Metilalumoxano Modificado do tipo 3A, descrito na Pat. U.S. Nº. 5.041.584).

[0083] Também pode ser usado um ativador de ionização ou estequiométrico, neutro ou iônico, tais como tri (n-butil) amônio tetrakis (pentafluorofenil) boro, um precursor metalóide trisperfluorofenil boro ou um precursor metalóide trisperfluoronaftil boro, ânions de heteroborano polihalogenados (ver, por exemplo, WO 98/43983), ácido bórico (ver, por exemplo, a Pat. U.S. No. 5.942.459) ou uma combinação dos mesmos. Também está dentro do âmbito desta descrição o uso de ativadores neutros ou iônicos sozinhos ou em combinação com alumoxano ou ativadores de alumoxano modificados.

[0084] Exemplos de ativadores estequiométricos neutros podem incluir boro trissubstituído, telúrio, alumínio, gálio e índio ou misturas dos mesmos. Os três grupos substituintes podem ser cada um independentemente selecionado no grupo de alquilas, alquenilas, halogênio, alquilas substituídas, arilas, arilhalogenetos, alcóxi e halogenetos. Em modalidades, os três grupos substituintes podem ser independentemente selecionados no grupo de halogênio, mono ou multicíclico (inclusive halossubstituídos) compostos arilas, alquilas e alquenila e misturas dos mesmos; em uma classe de modalidades estão os grupos alquenila que possuem 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquila que possuem 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcóxi que possuem 1 a 20 átomos de carbono e grupos arila que possuem 3 a 20 átomos de carbono (inclusive arilas substituídas). Alternativamente, os três grupos são alquilas que possuem 1 a 4 grupos de carbono, fenila, naftila ou misturas dos mesmos. Em outras modalidades, os três grupos são grupos arila halogenados, em uma modalidade fluorados. Em outras modalidades ilustrativas, o ativador estequiométrico neutro é

trisperfluorofenil boro ou trisperfluoronaftil boro.

[0085] Os compostos ativadores estequiométricos iônicos podem conter um próton ativo ou algum outro cátion associado, com porém não coordenado a ou apenas soltamente coordenado ao íon restante do composto ionizante. Tais compostos e similares são descritos, por exemplo, nas publicações Européias 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 nas Pats. U.S. N^os. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 e 5.502.124 e no Pedido de Pat. U.S.S. N^o. 08/285.380, depositado em 3 de Agosto de 1994.

Composições de Catalisadores Suportados

[0086] As composições de catalisadores também podem compreender um suporte. Por exemplo, cada componente da composição de catalisador pode estar suportada em um suporte. A secagem por atomizador pode ser usada para combinar os componentes catalisadores com um ou mais suportes. A secagem por atomizador da composição de catalisador pode resultar em composições de catalisadores que possuem maior produtividade do catalisador em comparação com outras técnicas para a preparação do catalisador.

[0087] Como usado neste caso, o termo “suportado” refere-se a um ou mais compostos que estão depositados sobre, em contato com, vaporizados com, adsorvidos ou absorvidos em ou sobre, um suporte ou veículo. Os termos “suporte” e “veículo,” para as finalidades deste relatório descritivo, são usados intercambiavelmente e são qualquer material de suporte, tal como um material de suporte poroso, inclusive materiais de suporte inorgânico ou orgânico.

[0088] Exemplos não limitativos de suportes adequados incluem compostos que compreendem óxidos e cloretos dos Grupos 2, 3, 4, 5, 13 e 14. Os suportes adequados podem incluir, por exemplo, sílica, magnésia, titânia, zircônia, montmorilonita, filossilicato, alumina, sílica-alumina, sílica-cromo, sílica-titânia, cloreto de magnésio, grafite, magnésia, titânia, zircônia, montmorilonita, filossilicato e similares. Combinações de suportes também podem ser adequadas, inclusive, por exemplo, sílica-cromo, sílica-alumina, sílica-titânia e similares. Em

uma modalidade, a sílica esfumada é um suporte adequado.

[0089] O suporte pode possuir um tamanho médio da partícula na faixa de desde aproximadamente 0,1 até aproximadamente 50 μm ou de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 40 μm ou de desde aproximadamente 5 até aproximadamente 40 μm .

[0090] O suporte, tal como um óxido inorgânico, pode possuir uma área superficial na faixa de desde aproximadamente 10 até aproximadamente 700 m^2/g , um volume de poro na faixa de desde aproximadamente 0,1 até aproximadamente 4,0 cm^3/g e um tamanho médio da partícula na faixa de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 500 μm . Em algumas modalidades, o suporte pode possuir uma área superficial na faixa de desde aproximadamente 50 até aproximadamente 500 m^2/g , um volume de poro de desde aproximadamente 0,5 até aproximadamente 3,5 cm^3/g e um tamanho médio da partícula de desde aproximadamente 10 até aproximadamente 200 μm . Em algumas modalidades, o suporte pode possuir uma área superficial na faixa de desde aproximadamente 100 até aproximadamente 400 m^2/g , um volume de poro de desde aproximadamente 0,8 até aproximadamente 3,0 cm^3/g e um tamanho médio da partícula é de desde aproximadamente 5 até aproximadamente 100 μm . Em algumas modalidades, o tamanho médio do poro do suporte pode ser de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 50 μm . Em algumas modalidades, o tamanho médio do poro do suporte pode estar na faixa de desde aproximadamente 10 até aproximadamente 1000 Å , de desde aproximadamente 50 até aproximadamente 500 Å , ou de desde aproximadamente 75 até aproximadamente 350 Å .

[0091] Os componentes catalisadores podem ser suportados nos mesmos ou em suportes separados juntamente com um ativador ou o ativador pode ser usado em uma forma não suportada ou pode ser depositado sobre um a suporte diferente dos componentes catalisadores suportados ou qualquer combinação dos mesmos.

[0092] Como descrito anteriormente, a secagem por atomização pode ser

usada para combinar os componentes catalisadores com um ou mais suportes. A secagem por atomização de uma composição de catalisador pode resultar em composições de catalisadores que possuem maior produtividade do catalisador em comparação a outras técnicas para preparação do catalisador. Exemplos de técnicas para a secagem por atomização de uma composição de catalisador são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. N^os. 5.648.310; 5.674.795 e 5.672.669 e EP0668295 B1.

[0093] O (s) componente (s) catalisador (es) e/ou ativadores (es) pode (m) ser combinado (s) com um material para suporte particulado e então seco (s) em atomizador, por exemplo, para formar um pó de escoamento livre. Para fins de exemplo, os componentes catalisadores e opcionalmente o (s) ativador (es) pode (m) ser colocado (s) em solução, permitindo que estes reajam, então adicionado um material de carga, tal como sílica ou Cabosil™ e então forçando a solução a alta pressão através de um bocal. A solução pode ser borrifada sobre uma superfície ou borrifada tal que as gotículas sequem no espaço midair. Em algumas modalidades, o material de carga (tal como sílica) pode ser disperse em tolueno, então agitado na solução de ativador e então agitado nos componentes catalisadores. As concentrações típicas da suspensão estão em torno de 5-8% em peso, por exemplo. Esta formulação pode ficar em repouso como uma suspensão durante um período tão longo quanto 30 minutos com agitação fraca ou agitação manual para mantê-la como uma suspensão antes da secagem por atomização. Em algumas modalidades, a reposição do material seco pode ser de desde aproximadamente 40-50% em peso de ativador (por exemplo, de alumoxano), em torno de 50-60% em peso de material de carga (por exemplo, SiO₂) e em torno de 2% em peso de componentes catalisadores.

[0094] Em algumas modalidades, os componentes catalisadores podem ser adicionados juntos na proporção desejada na última etapa. Em algumas modalidades, são possíveis procedimentos mais complexos, tal como a adição de um primeiro componente catalisador ao ativador/material de carga durante um período de tempo especificado, seguido pela adição de um segundo componente

catalisador, misturado durante outro período de tempo especificado, depois do qual a mistura é co-borrifada. Por exemplo, um aditivo, tal como o 1-hexeno (por exemplo, em torno de 10% em volume), pode estar presente na mistura de ativador/carga antes da adição do primeiro componente catalisador.

[0095] Em algumas modalidades, um componente catalisador metaloceno pode ser combinado com uma composição de catalisador seca em um atomizador e então introduzida em um reator.

[0096] Em algumas modalidades, podem ser adicionados aglutinantes à mistura. Por exemplo, os aglutinantes podem ser adicionados como um meio para melhorar a morfologia da partícula, isto é, para limitar a distribuição do tamanho da partícula, para diminuir a porosidade das partículas e ser responsável por uma quantidade reduzida de alumoxano, que está agindo como o aglutinante.

Processos de polimerização

[0097] As modalidades dos processos de polimerização podem incluir a polimerização de olefinas na presença de uma composição de catalisador seca em atomizador que compreende um componente catalisador complexo de metal de transição. A polimerização pode ocorrer na presença de uma composição de catalisador seca em atomizador que compreende um componente catalisador complexo de metal de transição não metaloceno, tal como um componente catalisador que contém grupo 15 ou pode ocorrer na presença de uma composição de catalisador mista seca em atomizador que compreende um componente catalisador complexo de metal de transição, um componente catalisador não metaloceno e um componente catalisador metaloceno.

[0098] Os processos de polimerização podem incluir solução, fase gasosa, fase em suspensão e um processo a alta pressão ou uma combinação dos mesmos. Em modalidades ilustrativas, é providenciada uma polimerização pode incluir uma polimerização em fase gasosa ou em fase em suspensão de uma ou mais olefinas pelo menos uma das quais é etileno ou propileno.

[0099] As composições de catalisadores secas em atomizador descritas acima são adequadas para uso em qualquer processo de pré polimerização e/ou de

polimerização em uma ampla faixa de temperaturas e pressões. As temperaturas, por exemplo, podem estar na faixa de desde aproximadamente 60°C até aproximadamente 280°C ou de desde aproximadamente 50°C até aproximadamente 200°C ou de desde aproximadamente 60°C até aproximadamente 120°C ou de desde aproximadamente 70°C até aproximadamente 100°C ou de desde aproximadamente 80°C até aproximadamente 95°C.

[00100] O processo de polimerização pode ser um processo de polimerização em solução, a alta pressão, em suspensão ou em fase gasosa de um ou mais monômeros de olefina que possuam desde 2 até 30 átomos de carbono, alternativamente de 2 a 12 átomos de carbono ou alternativamente de 2 a 8 átomos de carbono. Por exemplo, a polimerização pode ser 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 similares.

[00101] Exemplos não limitativos de outras olefinas úteis no processo de polimerização incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas que possuam 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinila e olefinas cíclicas. Exemplos não limitativos de monômeros úteis incluem, porém não são limitados a, norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estireno alquil substituído, etilideno norborneno, dicitlopentadieno e ciclopenteno.

[00102] O processo de polimerização pode produzir um copolímero de etileno, em que o etileno e um comonômero que possuem pelo menos uma alfa-olefina que possuem desde 4 a 15 átomos de carbono ou desde 4 a 12 átomos de carbono ou desde 4 a 8 átomos de carbono é polimerizado em um processo em fase gasosas.

[00103] Em algumas modalidades, o etileno ou o propileno pode ser polimerizado com pelo menos dois comonômeros diferentes, opcionalmente um dos quais pode ser um dieno, para formar um terpolímero.

[00104] O processo de polimerização pode incluir um processo de polimerização

em fase gasosa em que pode ser empregado um ciclo contínuo, em que uma parte do ciclo de um sistema do reator, uma corrente de gás de reciclagem, também conhecida como corrente de reciclagem ou meio de fluidização é aquecida no reator pelo calor de polimerização. Este calor pode ser removido da composição de reciclagem em outra parte do ciclo por um sistema externo de resfriamento para o reator. De modo geral, em um processo com leito fluidizado a gás para a produção de polímeros, uma corrente gasosa que contém um ou mais monômeros pode ser reciclada continuamente através de um leito fluidizado na presença de um catalisador sob condições de reação. A corrente gasosa pode ser retirada do leito fluidizado e reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, o produto polímero pode ser retirado do reator e monômero no é adicionado para substituir o monômero polimerizado. Os processos de polimerização em fase gasosa são descritos com mais detalhe, por exemplo, nas Pats. U.S. N^{os}. 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 e 5.668.228.

[00105] A pressão do reator em um processo em fase gasosa pode variar, por exemplo, de desde aproximadamente a pressão atmosférica até aproximadamente 4137 kPa (600 psig), ou de desde aproximadamente 690 kPa (100 psig) até aproximadamente 3448 kPa (500 psig), ou de desde aproximadamente 1379 kPa (200 psig) até aproximadamente 2759 kPa (400 psig), ou de desde aproximadamente 1724 kPa (250 psig) até aproximadamente 2414 kPa (350 psig).

[00106] A temperatura do reator em um processo em fase gasosa pode variar, por exemplo, de desde aproximadamente 30°C até aproximadamente 120°C, ou de desde aproximadamente 60°C até aproximadamente 115°C, ou de desde aproximadamente 70°C até aproximadamente 110°C, ou de desde aproximadamente 70°C até aproximadamente 95°C.

[00107] Exemplos adicionais de processos em fase gasosa que podem ser usados incluem aqueles descritos nas Pats. U.S. N^{os}. 5.627.242, 5.665.818 e 5.677.375 e nas Publicações Européias EP-A-0 794 200, EP-A-0 802 202, EP-A2

0 891 990 e EP-B-634 421.

[00108] As modalidades do processo de polimerização podem incluir um processo de polimerização em suspensão. No processo de polimerização em suspensão, as pressões podem ficar na faixa de desde aproximadamente 1 até aproximadamente 50 atmosferas e as temperaturas podem ficar na faixa de desde aproximadamente 0°C até aproximadamente 120°C. Em uma polimerização em suspensão, uma suspensão de polímero sólido, particulado pode ser formada em um meio diluente líquido para polimerização ao qual são adicionados o etileno e os comonômeros e frequentemente hidrogênio juntamente com o catalisador. A suspensão que inclui diluente pode ser removida intermitentemente ou continuamente do reator onde os componentes voláteis são separados do polímero e reciclados, opcionalmente depois de uma destilação, para o reator. O diluente líquido empregado no meio de polimerização pode ser tipicamente um alcano que possui de 3 a 7 átomos de carbono, de preferência um alcano ramificado. O meio empregado precisava ser líquido sob as condições de polimerização e relativamente inerte. Quando for usado um meio propano o processo precisava ser operado, por exemplo, acima da temperatura e da pressão críticas do diluente da reação. Em algumas modalidades, é empregado um hexano ou um meio isobutano.

Aditivos de Continuidade /Agentes de Controle Estático

[00109] Em processos aqui descritos, pode também ser desejado usar adicionalmente um ou mais agentes de controle estático ou aditivos de continuidade para auxiliar a regular os níveis estáticos no reator. Para as finalidades neste caso, os termos “agentes de controle estático” e “aditivos de continuidade” são usados intercambiavelmente. Como usado neste caso, um agente de controle estático é uma composição química que, quando introduzida em um reator de leito fluidizado, pode influenciar ou acionar a carga estática (negativamente, positivamente ou até zero) no leito fluidizado. O agente de controle estático específico usado pode depender da natureza da carga estática e a escolha de agente de controle estático pode variar dependendo do polímero que

está sendo produzido e do catalisador que está sendo usado. Por exemplo, o uso de agentes de controle estático é descrito na Patente Européia Nº. 0229368 e na Patente U.S. Nº. 5.283.278 e nas referências ali citadas.

[00110] O agente de controle estático usado pode ser selecionado por sua capacidade de receber a carga estática no leito fluidizado sem afetar adversamente a produtividade. Os agentes de controle estático adequados também pode incluir estearato de alumínio, diestearato de alumínio, aminas etoxiladas, poliéteres, poliéteres com terminação coberta com amina e composições antiestáticas tais como aquelas fornecidas por Innospec Inc. sob o nome comercial OCTASTAT. Por exemplo, OCTASTAT 2000 é uma mistura de um copolímero de polissulfona, uma poliamina polimérica e ácido sulfônico solúvel em óleo.

[00111] Outros agentes de controle estático úteis incluem aqueles descritos, por exemplo, na WO 01/44322, relacionados sob o cabeçalho Sal de Carboxilato de Metal. Em algumas modalidades, um sal de carboxilato de metal pode ser combinado com um agente de controle que contém amina (por exemplo, um sal de carboxilato de metal com qualquer membro da família que pertença à KEMAMINA (disponível pela Crompton Corporation) ou ATMER (disponível pela ICI Americas Inc.) família de produtos). Adicionalmente, o sal de carboxilato de metal também pode ser combinado com um poliéter ou com um agente de controle estático de poliéter com terminação coberta com amina. Outros agentes de controle estático úteis estão descritos na US 2008/0045663, por exemplo.

[00112] O agente de controle estático adicionado ao reator pode ser uma combinação de dois ou mais dos agentes de controle estático relacionados acima. O (s) agente (s) de controle estático pode (m) ser adicionado (s) ao reator na forma de uma solução ou de uma suspensão 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 agente de controle estático pode ser combinado com o catalisador ou com a suspensão do catalisador antes da alimentação da mistura combinada de catalisador-agente de

controle estático ao reator.

[00113] O agente de controle estático pode ser adicionado ao reator em uma quantidade na faixa de desde 0,05 até 200 ppm ou de desde 2 até 100 ppm ou de desde 4 até 50 ppm, baseado no peso de todas as alimentações para o reator, excluindo-se a reciclagem.

Produtos Polímeros

[00114] Os polímeros produzidos pelos processos de polimerização aqui descritos podem ser usados em uma ampla variedade de produtos e aplicações de uso final. Os polímeros aqui produzidos podem incluir, porém não estão limitados a, polietileno linear de baixa densidade, polietilenos de baixa densidade e polietilenos de alta densidade.

[00115] Os polímeros, inclusive polímeros à base de etileno e propileno, podem possuir uma densidade, na faixa de desde aproximadamente $0,86 \text{ g/cm}^3$ até aproximadamente $0,97 \text{ g/cm}^3$ ou na faixa de desde aproximadamente $0,88 \text{ g/cm}^3$ até aproximadamente $0,965 \text{ g/cm}^3$, ou na faixa de desde aproximadamente $0,900 \text{ g/cm}^3$ até aproximadamente $0,96 \text{ g/cm}^3$.

[00116] Os polímeros podem possuir uma distribuição de peso molecular, um peso molecular médio em peso para peso molecular médio em número (M_w/M_n), por exemplo, de desde aproximadamente 1,5 até aproximadamente 25 ou de desde aproximadamente 2 até aproximadamente 20 ou de desde aproximadamente 2,2 a 15.

[00117] Os polímeros podem um índice de fluidez (MI) ou (I_2) na faixa de desde 0,01 dg/min até 1000 dg/min ou de desde aproximadamente 0,01 dg/min até aproximadamente 100 dg/min ou de desde aproximadamente 0,1 dg/min até aproximadamente 100 dg/min.

[00118] Os polímeros podem possuir uma proporção de índice de fluidez (I_{21}/I_2) de desde 5 até 300 ou de desde aproximadamente 10 até 250 ou de desde 15 até 200, ou de desde 20 até 180.

[00119] Os polímeros podem ser mesclados e/ou coextrusados com qualquer outro polímero. Exemplos não limitativos de outros polímeros incluem polietilenos

lineares de baixa densidade produzidos por catálise convencional e/ou em sítio único, elastômeros, plastômeros, polietileno de baixa densidade a alta pressão, polietilenos de alta densidade, polipropilenos e similares.

[00120] Os polímeros produzidos pelos processos aqui descritos e mesclas dos mesmos são úteis em tais operações de formação como extrusão de filme, tubo, folha e fibra e co-extrusão assim como moldagem por insuflação, moldagem por injeção e moldagem por rotação. Os filmes incluem filmes insuflados ou moldados formados por coextrusão ou por laminação úteis como filme para encolhimento, filme aderente, filme de estiramento, filmes para selagem, filmes orientados, embalagens para lanches, sacos para serviço pesado, embalagens para produtos de mercearias, embalagem para alimento cozido e congelado, embalagem para medicina, revestimentos industriais, membranas etc. aplicações em contato com alimento e sem contato com alimento. As fibras podem incluir, porém não estão limitadas a, fiação no estado fundido, fiação em solução e operações de fibra insuflada no estado fundido para uso em forma de tecido ou de falso tecido e obter filtros, tecidos para não serem limitados a, fiação no estado fundido, fiação em solução e operações de fibra no estado fundido para uso na forma de tecido ou de falso tecido e obtenção de filtros, tecidos para fraldas, para vestuários da área de medicina, geotêxteis etc. Artigos extrusados podem incluir tubulação para a área médica, fios e revestimentos para cabos, geomembranas e revestimentos para tanques. Os artigos moldados incluem construções em camada única e múltipla na forma de frascos, tanques, grandes artigos ocos, recipientes rígidos para alimentos e brinquedos etc.

Processos de Teste

[00121] Os valores de densidade estão baseados em ASTM D1505.

[00122] O índice de fluidez (MI), I_2 , é medido de acordo com ASTM-D-1238-E (190°C, 2,16 kg de peso).

[00123] O índice de fluidez (MI5), I_5 , é medido de acordo com ASTM-D-1238-G (190°C, 5 kg em peso).

[00124] O índice de fluidez (FI), I_{21} , é medido de acordo com ASTM-D-1238-F

(190°C, 21,6 kg em peso).

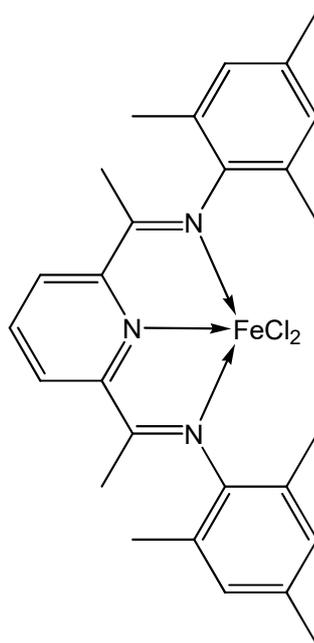
[00125] A Proporção de Índice de Fluidez (MFR5, I_{21}/I_5) é a proporção de I_{21} para I_5 como determinado por ASTM D1238.

[00126] As medidas de SEC são fornecidas de acordo com o seguinte procedimento, que usa Polymer Laboratories instrument; Modelo: HT-GPC-220, Colunas: Shodex, Temperatura da Corrida: 140°C, Padrão de Calibração: rastreável para NIST, Solvente: 1, 2, 4-Triclorobenzeno.

EXEMPLOS

[00127] Os exemplos a seguir são apresentados de modo a fornecer aos peritos na técnica uma descrição completa e uma descrição de como obter e usar os compostos da invenção e não se pretende limitar o âmbito do que os inventores consideram como a sua invenção. Todas as partes, proporções e percentagens estão em peso a não ser se for indicado de outra maneira. Todos os exemplos foram realizados em ambientes livres de oxigênio e de solventes a não ser se for indicado de outra maneira.

[00128] O componente catalisador complexo de metal de transição usado nos exemplos a seguir compreendia 2, 6-diacetilpiridinabis (2, 4, 6-trimetil-fenilamina) $FeCl_2$, que foi preparado de uma maneira substancialmente àquela descrita em Small, B. L. e outros, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4049 – 1050. O complexo de catalisador de metal de transição é apresentado por estes exemplos como TMC-1 e a estrutura de TMC-1 é apresentada a seguir:



EXEMPLO 1

[00129] O exemplo a seguir refere-se a procedimentos de polimerização de etileno em fase gasosa realizados sob condições de reator de laboratório em fase gasosa. O reator foi usado para avaliar diferentes processos de suporte para uma composição de catalisador que compreende um componente catalisador de metal de transição. A Tabela 1 demonstra a produtividade do catalisador para as composições de catalisadores que usam os diferentes processos de suporte.

Processo de Suporte A

[00130] No Processo de Suporte A, o componente TMC-1 foi suportado sobre sílica impregnada com MAO (grau de sílica Davison 955 calcinada a 600°C) de acordo com um procedimento a seguir: 1,00 g de sílica impregnada com MAO e 0,026 g de TMC-1 foram combinados e suspensos em 10 mL de tolueno. A suspensão foi deixada sob agitação durante duas horas à temperatura ambiente (em torno de 25°C) antes de os produtos voláteis terem sido removidos da suspensão sob vácuo. A composição de catalisador de metal de transição suportado foi recuperada como um pó leve de escoamento livre de cor bege em rendimento quase quantitativo. A composição de catalisador de metal de transição suportado recuperada é citada nos exemplos como TMC-A.

Processo de Suporte B

[00131] No Processo de Suporte_B, para o processo de secagem por atomização foi usada uma composição de catalisador suportada. Um exemplo de um procedimento típico usado é como a seguir: foi preparada uma suspensão por combinação de 5,58 kg (12.3 libras) de uma solução a 10% em peso de MAO em tolueno, 0,76 kg (1,7 libra) de uma carga de sílica esfumada de aproximadamente 8 kg de tolueno. A suspensão foi misturada durante uma hora a 40°C antes da adição de 35,7 g de TMC-1 à mistura e uma hora adicional de mistura a 40°C. A suspensão acima foi então seca em atomizador usando um secador por atomização em escala piloto. A suspensão foi alimentada ao secador por atomização a uma taxa de alimentação de 38,4 kg (85,5 libras por hora. A velocidade do atomizador foi mantida a 90%. A temperatura de saída do condensador foi mantida aproximadamente a 80°C. As partículas secas em atomizador possuem uma carga de ferro de 0,0406 mmol/g, uma carga de Al de 5,99 mmol/g e uma proporção de Al/M de 148:1. A composição de catalisador seca em atomizador é citada nos exemplos como TMC-B.

Polimerização de Etileno em um Reator de Laboratório em Fase Gasosa

[00132] As composições de catalisadores suportadas descritas acima foram usadas em reações de polimerização conduzidas em um reator em fase gasosa em escala de laboratório. O reator em fase gasosa empregado é uma autoclave de aço inoxidável com 1,65 litro, equipada com um agitador mecânica de velocidade variável. Para a mistura máxima, o reator é operado normalmente a um ângulo de 45 graus com a sua posição vertical durante a polimerização. Em uma corrida HDPE padronizada, o reator foi primeiro carregado com 400 g de NaCl e seco por aquecimento a 95°C sob uma corrente de nitrogênio durante uma hora. Depois do aquecimento do reator, a temperatura é diminuída até em torno de 60°C para introduzir 5 g de SMAO (metilaluminoxano suportado sobre sílica) como um agente de expulsão com ajuda de pressão de nitrogênio. Depois da adição de SMAO, o reator foi selado e os componentes foram agitados cuidadosamente. O reator foi então carregado com as quantidades desejadas de hidrogênio e 1-hexeno, se houver. O reator é então pressurizado com etileno

(1104 kPa – 1587 kPa (160 – 230 psig)). Assim que o sistema atinge um estado regular, o catalisador é carregado ao reator usando-se uma bomba de aço inoxidável para iniciar a polimerização. A temperatura do reator é então levada até a temperatura especificada (100°C) e mantida a esta temperatura durante toda a corrida. A polimerização é tipicamente realizada durante 60 minutos e durante este período de tempo hidrogênio, a proporção de C_6/C_2 e a pressão de etileno são mantidos constantes. No final do período de tempo de corrida de 60 minutos, o reator é resfriado, aerado e aberto. A mistura resultante é então lavada com água, com metanol e seca. A Tabela 1 fornece um breve resumo das condições do processo e das produtividades do catalisador para as reações de polimerização com as composições de catalisadores deste exemplo. Como pode ser observado na Tabela 1, o uso de suporte do processo A fornece um complexo de composição de catalisador de metal de transição ativado com produtividades apenas moderadas (< 2.000 g/g). Surpreendentemente, o uso de suporte do processo B (a secagem por atomização) fornece um componente catalisador complexo de metal de transição ativado com mais do dobro da produtividade dos processos de suporte A.

Tabela 1

Corrida Nº.	Pré Catalisador	Process o do Suporte	T (°C)	H ₂ (ppm)	Produtividade do Catalisador (g PE/g de catalisador)
1 (comparativo)	TMC-1	A	100	3000	1980
2 (comparativo)	TMC-1	A	85	3000	1640
3	TMC-1	B	100	3000	4564

EXEMPLO 2

[00133] Foram realizados procedimentos de polimerização em fase gasosa em um reator de leito fluidizado em fase gasosa em escala piloto para melhor avaliar o uso de composições de catalisadores secas em atomizador que compreendem um componente catalisador complexo de metal de transição. A Tabela 2 a seguir demonstra a produtividade do catalisador para a composição de catalisador seca em atomizador que compreende um componente catalisador complexo de metal

de transição em comparação a uma composição de catalisador comparativa.

Composições de catalisadores

[00134] Neste exemplo, o complexo de metal de transição TMC-B seco em atomizador foi comparado a uma composição de catalisador comparativa. A composição de catalisador comparativa (CCC-1) era um catalisador bimetálico que consiste em dicloreto de (tetrametilciclopentadieno) (*n*-propilciclopentadieno) zircônio e bis (2-(pentametilfenilamido) etil) amina zircônio dibenzila, suportados sobre sílica esfumada com metilalumoxano. Os processos de preparação de CCC-1 são descritos, por exemplo, na Patente U.S. Nº. 6.271.325.

Polimerização de Etileno em um Reator em Fase Gasosa em Escala Piloto

[00135] As composições de catalisadores deste exemplo foram usadas em reações de polimerização conduzidas em um reator em fase gasosa em escala piloto de leito fluidizado de 0,35 metro de diâmetro interno e 2,3 metros de altura do leito. Cada corrida foi operada usando-se o mesmo reator em fase gasosa fluidizado contínuo. O leito fluidizado é constituído de grânulos de polímero. As correntes gasosas de alimentação de etileno e hidrogênio juntas com o comonômero líquido foram misturadas em um arranjo para misturação em "T" e introduzidas abaixo do leito do reator para a linha de gás de reciclagem. Foi usado o 1-hexeno como o comonômero. As vazões individuais de etileno, hidrogênio e comonômero foram controladas para manter alvos fixos da composição. A concentração de etileno foi controlada para manter uma pressão parcial constante de etileno. O hidrogênio foi controlado para manter uma proporção molar constante de hidrogênio para etileno. A concentração de todos os gases foi medida por um cromatógrafo em fase gasosa em linha para garantir uma composição relativamente constante na corrente de gás de reciclagem.

[00136] As composições de catalisadores (TMC-B e CCC-1) foram injetadas diretamente para o reator como uma suspensão em óleo mineral purificado e a taxa de alimentação do catalisador na suspensão foi ajustada para manter uma taxa de produção constante de polímero. Para CCC-1, um composto do pré catalisador (tetrametilciclopentadieno) (*n*-propilciclopentadieno) zircônio dimetila

foi adicionado à corrente de alimentação do catalisador antes de sua injeção no reator para ajustar as propriedades visadas do produto. Um aditivo de continuidade (uma mistura de diestearato de alumínio e um composto do tipo amina etoxilada) foi injetado diretamente ao leito fluidizado independentemente da composição de catalisador que usa nitrogênio purificado como um veículo. A taxa de alimentação de aditivo de continuidade foi ajustada para manter constante a proporção de produto aditivo de continuidade.

[00137] O leito para a reação de partículas de polímero em crescimento foi mantido em um estado fluidizado pelo fluxo contínuo da alimentação de reposição e do gás de reciclagem através da zona da reação. Uma velocidade superficial de gás de 0,54 – 0,63 metro / segundo (1,8 – 2,1 pés/segundo) foi usada para atingir isso. O reator foi operado a uma pressão total de aproximadamente 2414 kPa (350 psig) para manter constante a temperatura do reator, a temperatura do gás de reciclagem foi ajustada continuamente para cima ou para baixo para acomodar quaisquer variações na velocidade de geração de calor devida à polimerização.

[00138] O leito fluidizado foi mantido a uma altura constante por retirada de uma parte do leito a uma taxa igual à taxa de formação do produto particulado. O produto foi removido semi-continuamente por meio de uma série de válvulas em uma câmara de volume fixo, que foi aerado simultaneamente de volta para o reator. Isto permite uma remoção altamente eficaz do produto, ao mesmo tempo reciclando uma grande parte dos gases que não reagiram de volta para o reator. Este produto foi purgado para remover os hidrocarbonetos entranhados e tratados com uma pequena quantidade de vapor de nitrogênio umidificado para desativar quaisquer traços de quantidades de catalisador residual.

[00139] A Tabela 2 fornece um breve resumo das condições do processo, das propriedades da resina e das produtividades do catalisador para as reações de polimerização.

Tabela 2

Exemplo	2a (comparativo)	2b	2c (comparativo)	2d
Catalisador	CCC-1	TMC-B	CCC-1	TMC-B
Pressão Parcial de C ₂ (psi)	1518 kPa (220 psi)	1518 kPa (220 psi)	1518 kPa (220 psi)	1518 kPa (220 psi)
Temperatura do reator (°C)	105	105	95	95
Proporção de H ₂ /C ₂ (mol/mol)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Proporção de C ₆ /C ₂ (mol/mol)	0,0052	0,0065	0,0050	0,0065
Tempo de Residência (horas)	2,9	3,2	3,2	3,2
Aditivo de Continuidade (ppm ¹)	41	44	43	44
I ₅ (dg/min)	0,20	1,13	0,16	0,28
I ₂₁ (dg/min)	6,5	15,6	6,0	4,7
I ₂₁ /I ₅	32,4	13,8	36,7	16,4
M _w (kDa)	319,2	171,0	321,4	266,0
M _w /M _n	15,3	7,8	15,0	10,4
Densidade (g/cm ³)	0,949	0,960	0,949	0,959
Produtividade do Catalisador de Equilíbrio de Material (g de PE/g de catalisador)	7724	8896	8090	12243

¹Partes por milhão baseado na taxa de produção

[00140] Como ilustrado pela Tabela 2, foi observada uma produtividade ligeiramente mais alta do catalisador para TMC-B em comparação com CCC-1 à temperatura do reator de 105°C. Surpreendentemente, a diminuição da temperatura do reator a 95°C forneceu um aumento de aproximadamente 65% na produtividade (12.243 g/g v. 7.724 g/g para o ex. 2a e 8.896 g/g para o ex. 2b) for TMC-B. Mesmo assim, como apresentado pela FIG. 1, TMC-B forneceu uma resina de polietileno com substancialmente um peso molecular global mais alto e a uma distribuição mais ampla de peso molecular à menor temperatura do reator.

[00141] Adicionalmente, as FIGS. 2 e 3 demonstram que os revestimentos de GPC das resinas produzidos neste exemplo às temperaturas do reator de 105°C e 95°C, respectivamente. A 105°C, a distribuição de peso molecular do polímero feito com TMC-B se sobrepôs principalmente com os regimes de baixo e médio peso molecular do polímero feito com CCC-1 (exemplo 2a), ao passo que a 95°C a amplitude da distribuição de peso molecular do polímero TMC-B abrange a maior parte da distribuição bimodal de pesos moleculares do exemplo comparativo 2c.

EXEMPLO 3

[00142] Foram realizados procedimentos adicionais de polimerização em fase gasosa em um reator de leito fluidizado em fase gasosa de escala piloto para melhor avaliar o uso de composições mistas de catalisadores secas em atomizador que compreendem um componente catalisador complexo de metal de transição. A Tabela 4 a seguir demonstra a produtividade do catalisador para as composições de catalisadores mistas secas em atomizador que compreendem um complexo de metal de transição.

Preparação do Catalisador

[00143] O complexo de metal de transição TMC-B assim como duas composições de catalisadores mistas que compreendem o complexo de metal de transição TMC-1 foram secos em atomizador como descrito antes no Exemplo 1 usando o Processo do Suporte B. Para as composições de catalisadores mistas ("M-1" e "M-2"), TMC-1 e bis (2-(pentametilfenilamido) etil) amina zircônio dibenzila ("Comp. A") foram adicionadas tanto uma suspensão em tolueno de MAO como carga de sílica esfumada. A suspensão foi deixada misturar durante uma hora a 40°C antes de serem secas em atomizador. Como observado a seguir na Tabela 3, foram preparadas duas composições de catalisadores mistas que compreendem o complexo de metal de transição TMC-1 e o Comp. A com diferentes níveis de carga dos componentes catalisadores.

Tabela 3

Catalisador	Componente catalisador 1	Componente catalisador 2	Carga de Fe (mmol/g) ¹	Carga de Zr (mmol/g) ¹	Carga de Al (mmol/g) ¹	Condições de secagem por atomização		
						Velocidade do Atomizador (%)	Taxa de alimentação da suspensão kg/h (lb/h)	T da saída (°C)
TMC-B	TMC-1	Nenhum	0,0406	Nenhum	5,99	90	38,16 (84,80)	80,1
M-1	Comp. A	TMC-1	0,0172	0,0245	5,51	90	38,47 (85,50)	80,5
M-2	Comp. A	TMC-1	0,0122	0,0358	6,10	90	39,64 (88,10)	80,0

¹ Determinado por ICP-OES

Polimerização de Etileno em um Reator em Fase Gasosa em Escala Piloto

[00144] As composições de catalisadores deste exemplo foram usadas em reações de polimerização conduzidas em um reator de leito fluidizado contínuo em fase gasosa em escala piloto. O reator foi operado como descrito acima no Exemplo 2 com um composto de (tetrametilciclopentadieno) (*n*-propilciclopentadieno) zircônio dimetila foi adicionado à corrente de alimentação de catalisador antes de sua injeção para o reator no caso de reações de polimerização com as composições mistas de catalisadores (M-1 e M-2) para ajustar as propriedades visadas do produto. A Tabela 4 fornece um breve sumário das condições do processo, as propriedades da resina e as produtividades do catalisador para as reações de polimerização.

Tabela 4

Exemplo	3a	3b	3c	3d
Catalisador	M-1	M-2	M-1	M-2
C ₂ Pressão Parcial kPa (psi)	1518 (220)	1518 (220)	1518 (220)	1518 (220)
Temperatura do reator (°C)	105	105	95	95
Proporção de H ₂ /C ₂ (mol/mol)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Proporção de C ₆ /C ₂ (mol/mol)	0,0060	0,0065	0,0065	0,0065
Tempo de Residência (hrs.)	3,2	2,7	2,7	3,0
Aditivo de continuidade (ppm ¹)	45	36	39	40
I ₅ (dg/min)	0,27	0,22	0,24	0,21
I ₂₁ (dg/min)	6,1	6,0	5,9	6,1
I ₂₁ /I ₅	22,9	26,9	24,4	29,6
M _w (kDa)	251,5	274,5	250,0	274,4
M _w /M _n	10,6	12,1	11,3	12,4
Densidade (g/cm ³)	0,951	0,949	0,950	0,949
Produtividade do Catalisador para Equilíbrio de Material (g PE/g de catalisador)	5,720	7,923	6,829	9,757

¹ Partes por milhão baseado na taxa de produção.

[00145] Como ilustrado pela Tabela 4, M-2 exibe melhores produtividades do catalisador em comparação a M-1 em ambas as temperaturas do reator examinadas (105°C e 95°C). Além disso, em comparação com os exemplos comparativos 2a e 2c (Tabela 2), o M-2 seco em atomizador possui uma produtividade do catalisador substancialmente mais alta (exemplo 3d, Tabela 4). Surpreendentemente, também foi observado que, a valores similares de I₂₁ da resina, as composições de catalisadores deste exemplo atingiram um valor mais alto de I₅ e desse modo uma menor proporção de I₂₁/I₅ quando comparada aos exemplos 2a e 2c com o catalisador CCC-1. As FIGS. 4 e 5 apresentam o

revestimento de GPC da resina produzida por composições de catalisadores mistas secas em atomizador deste exemplo e o catalisador CCC-1 às temperaturas do reator de 105°C e 95°C, respectivamente. A distribuição de peso molecular da resina produzida neste exemplo apresentou uma redução no M_w assim como uma redução global da distribuição de peso molecular (M_w/M_n) quando comparada aos exemplos 2a e 2c. Foi observado ainda que a distribuição de peso molecular da resina produzida usando M-1 e M-2 fica ligeiramente limitada com o aumento do teor de TMC-1 em ambas as temperaturas do reator. Curiosamente, quando comparadas ao catalisador CCC-1 (exemplos 2a e 2c), as composições de catalisadores mistas secas em atomizador apresentam “abastecimento” do vale na distribuição multimodal de peso molecular em ambas as temperaturas do reator de 105°C e 95°C. Adicionalmente, foi observado um vale ligeiramente menos acentuado da distribuição multimodal de peso molecular para a resina produzida usando M-1 em comparação com aquela produzida por M-2.

[00146] Embora a invenção tenha sido descrita em relação a algumas modalidades e a alguns exemplos, os peritos na técnica, que possuem o privilégio desta descrição, irão considerar que outras modalidades podem ser planejadas que não saem do âmbito e do espírito da invenção como aqui descrito. Embora sejam discutidas modalidades individuais, a invenção abrange todas as combinações de todas estas modalidades.

[00147] Embora as composições, os processos e os processos sejam aqui descritos em termos de “compreende,” “conter,” “que possuem,” ou “que incluem” vários componentes ou etapas, as composições e os processos também podem “consistir essencialmente em” ou “consistir em” vários componentes e etapas. As expressões, a não ser se for especificado de outra maneira, “consiste essencialmente em” e “que consiste essencialmente em” não excluem a presença de outras etapas, elementos ou materiais, sejam ou não, especificamente mencionados neste relatório descritivo, desde que tais etapas, elementos ou materiais, não afetem as características básicas e novas da invenção,

adicionalmente, elas não excluem impurezas e variâncias normalmente associadas com os elementos e os materiais usados.

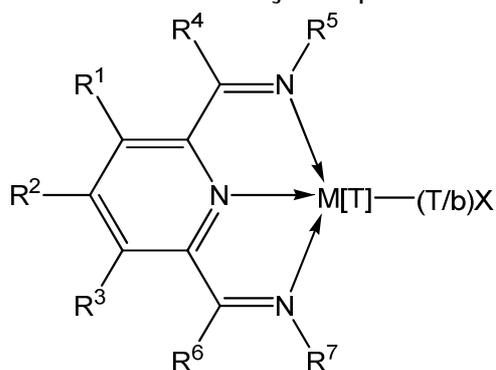
[00148] Para fins de brevidade, somente certas faixas estão explicitamente descritas neste caso. No entanto, está na faixa de desde qualquer limite inferior poder ser combinado com qualquer limite superior citar uma faixa não explicitamente citada, assim como, está na faixa de desde qualquer limite inferior poder ser combinado com qualquer outro limite inferior citar uma faixa não explicitamente citada, da mesma maneira, está na faixa de desde qualquer limite superior poder ser combinado com qualquer outro limite superior citar uma faixa não explicitamente citada.

[00149] Todos os documentos aqui citados são totalmente incorporados como referência para todas as jurisdições em que é permitida tal incorporação e até a extensão que tal descrição seja coerente com o relatório descritivo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:

- uma composição de catalisador seca em atomizador compreendendo um componente catalisador de metal de transição representado pela fórmula a seguir:



em que:

M é Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] ou Ru[IV];

X representa um átomo ou um grupo ligado covalentemente ou ionicamente ao metal M;

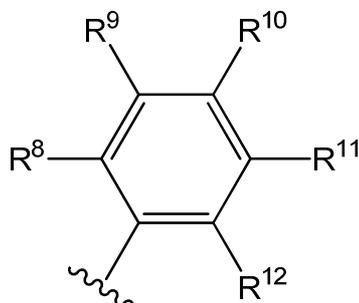
T é o estado de oxidação do metal;

b é a valência do átomo ou do grupo X; e

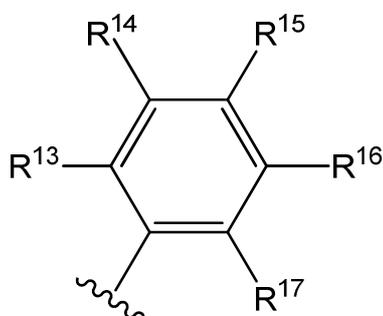
R₁ a R₇ são cada um independentemente selecionados do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída, arila, arila substituída com hidrocarbila, arila substituída com heterohidrocarbila, benzila, benzila substituída com hidrocarbila, benzila substituída com heterohidrocarbila e SiR'₃ onde cada R' é independentemente selecionado entre hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída e quando quaisquer dois ou mais de R₁ a R₇ são hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila, heterohidrocarbila substituída, arila, arila substituída com hidrocarbila, arila substituída com heterohidrocarbila, benzila, benzila substituída com hidrocarbila ou benzila substituída com heterohidrocarbila duas ou mais podem estar ligadas para formar um ou mais substituintes cíclicos.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de:

R⁵ do componente catalisador de metal de transição ser representado pela fórmula a seguir:



em que R⁷ do catalisador de metal de transição é representado pela fórmula a seguir:



em que R⁸ a R¹⁷ do catalisador de metal de transição são independentemente selecionados no grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, heterohidrocarbila e heterohidrocarbila substituída, quando quaisquer dois ou mais de R¹ a R⁴, R⁶ e R⁸ a R¹⁷ são hidrocarbila, hidrocarbila substituída ou heterohidrocarbila substituída, as duas ou mais podem estar ligadas para formar um ou mais substituintes cíclicos.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de R¹ a R⁴, R⁶ e R⁸ a R¹⁷ serem cada um independentemente selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio C₁ a C₈ hidrocarbila.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de R¹⁰ e R¹⁵ serem cada um independentemente selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, C₁ a C₈ hidrocarbila, benzila, flúor, cloro, bromo e iodo.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de R¹, R², R³, R⁹, R¹¹, R¹⁴ e R¹⁶ são cada um hidrogênio; e R⁴, R⁶, R⁸, R¹⁰, R¹², R¹³, R¹⁵ e R¹⁷ são cada um representados por metila.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição de catalisador seca em atomizador também compreender um componente catalisador não metaloceno, em que o componente catalisador não metaloceno é um catalisador que contém o Grupo 15.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de o componente catalisador não metaloceno ser representado pela fórmula a seguir:



em que:

M é um átomo de metal;

X é independentemente selecionado do grupo que consiste em íons de halogênio, hidretos, C₁ a C₁₂ alquilas, C₂ a C₁₂ alquenilas, C₆ a C₁₂ arilas, C₇ a C₂₀ alquilarilas, C₁ a C₁₂ alcóxis, C₆ a C₁₆ arilóxis, C₇ a C₁₈ alquilarilóxis, halogenados C₁ a C₁₂ alquilas halogenados, C₂ a C₁₂ alquenilas halogenados, C₆ a C₁₂ arilas halogenados, C₇ a C₂₀ alquilarilas halogenados, C₁ a C₁₂ alcóxis halogenados, C₆ a C₁₆ arilóxis halogenados, C₇ a C₁₈ alquilarilóxis halogenados, C₁ a C₁₂ hidrocarbonetos contendo heteroátomo e derivados substituídos dos mesmos;

β e γ são grupos que compreendem cada um pelo menos um átomo do Grupo 14 até um átomo do Grupo 16;

α é um grupamento de ligação que forma uma ligação química a cada um de β e γ; e

a, b, g e n são cada um números inteiros de 1 a 4.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 ou 7, caracterizada pelo fato de uma proporção molar do componente não metaloceno para o componente catalisador de metal de transição estar na faixa de 1:1 até 5:1.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de a composição de catalisador seca em atomizador também compreender um componente catalisador metaloceno.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o componenter catalisador metaloceno ser representado pela fórmula a seguir:



em que:

M é um átomo de metal;

Cp^{A} e Cp^{B} são cada um ligandos ciclopentadienila individualmente substituídos ou não substituídos;

X é um grupo de saída; e

N é zero ou um número inteiro de 1 a 4.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição de catalisador seca em atomizador também compreender um suporte e um ativador.

12. Processo de polimerização, caracterizada pelo fato de compreender combinar uma olefina com a composição definida na reivindicação 1.

13. Processo de polimerização, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de a olefina compreender uma C_4 a C_{15} alfa olefina.

14. Processo de polimerização de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 ou 13, caracterizada pelo fato de o processo de polimerização ocorrer em um reator em fase gasosa.

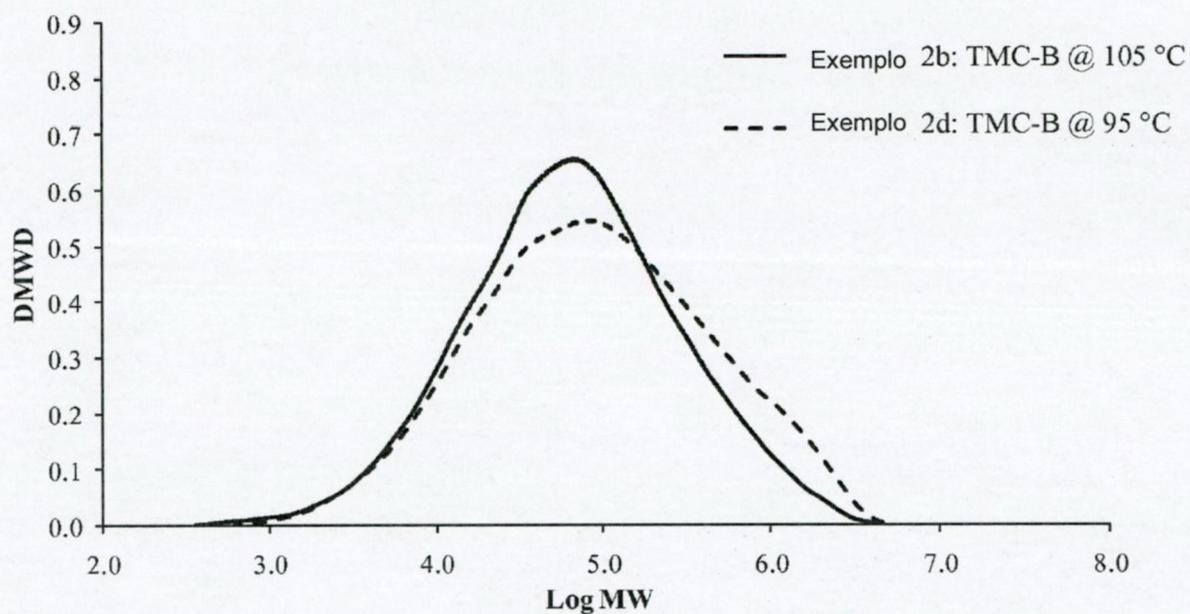


FIG. 1

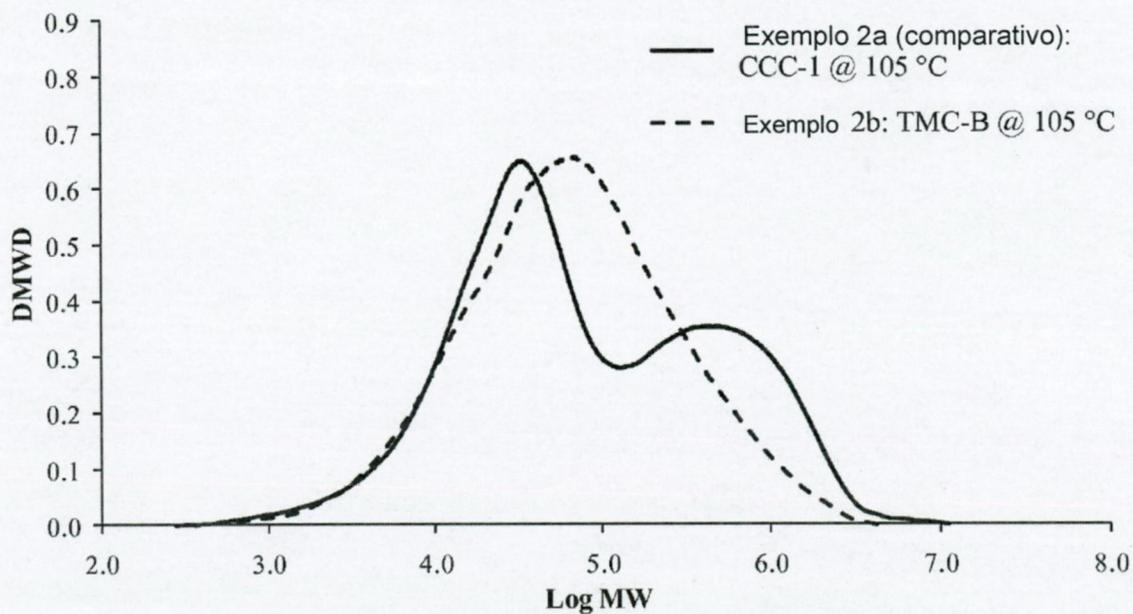


FIG. 2

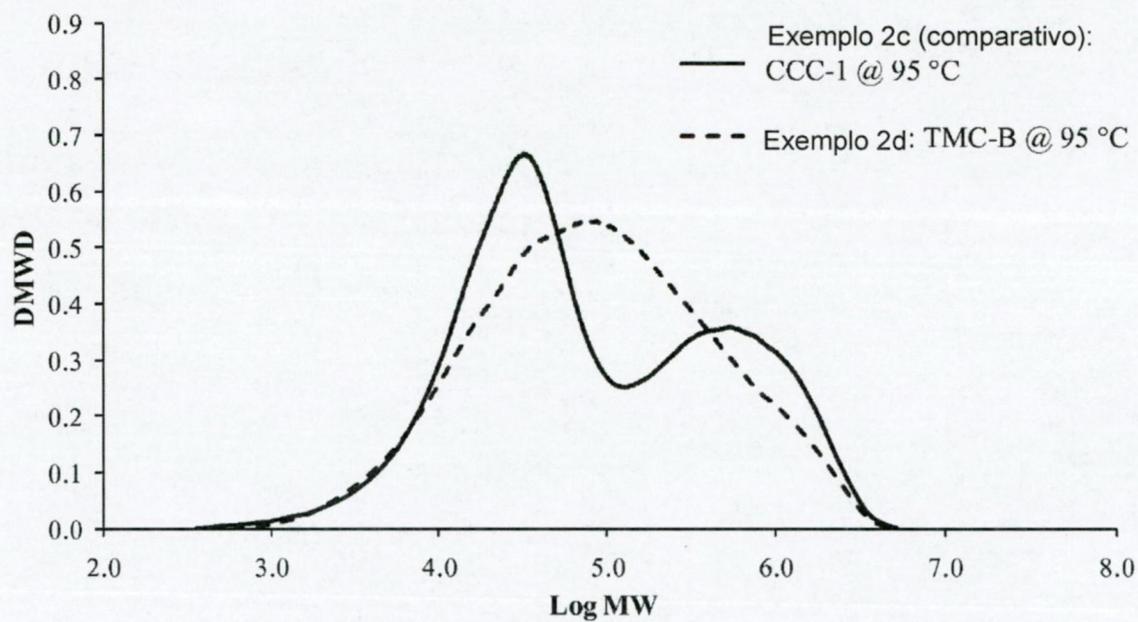


FIG. 3

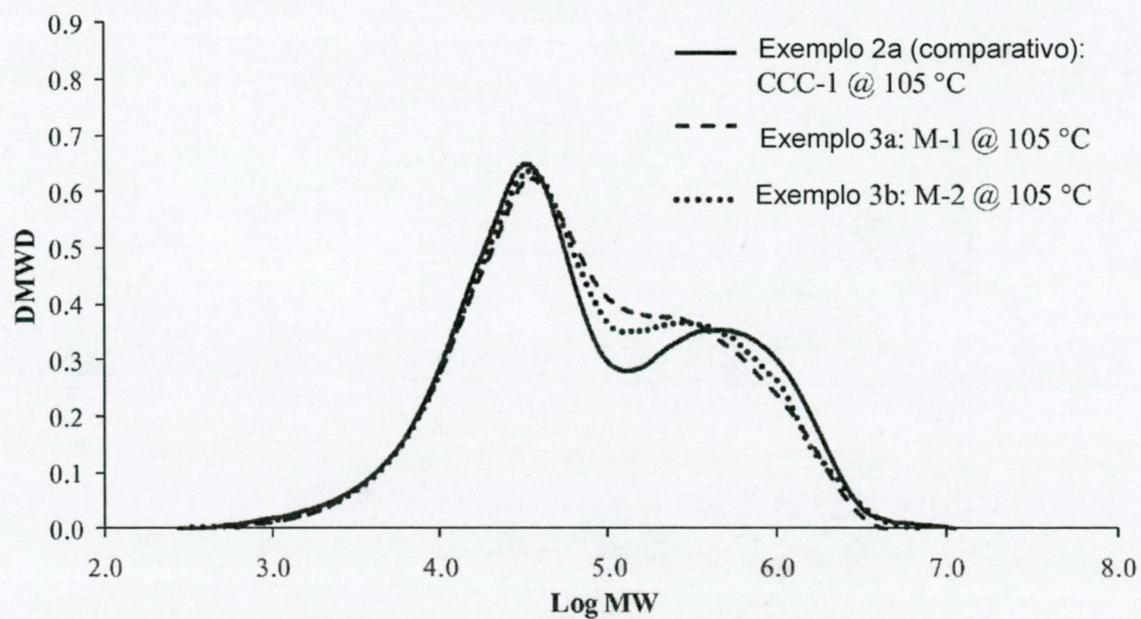


FIG. 4

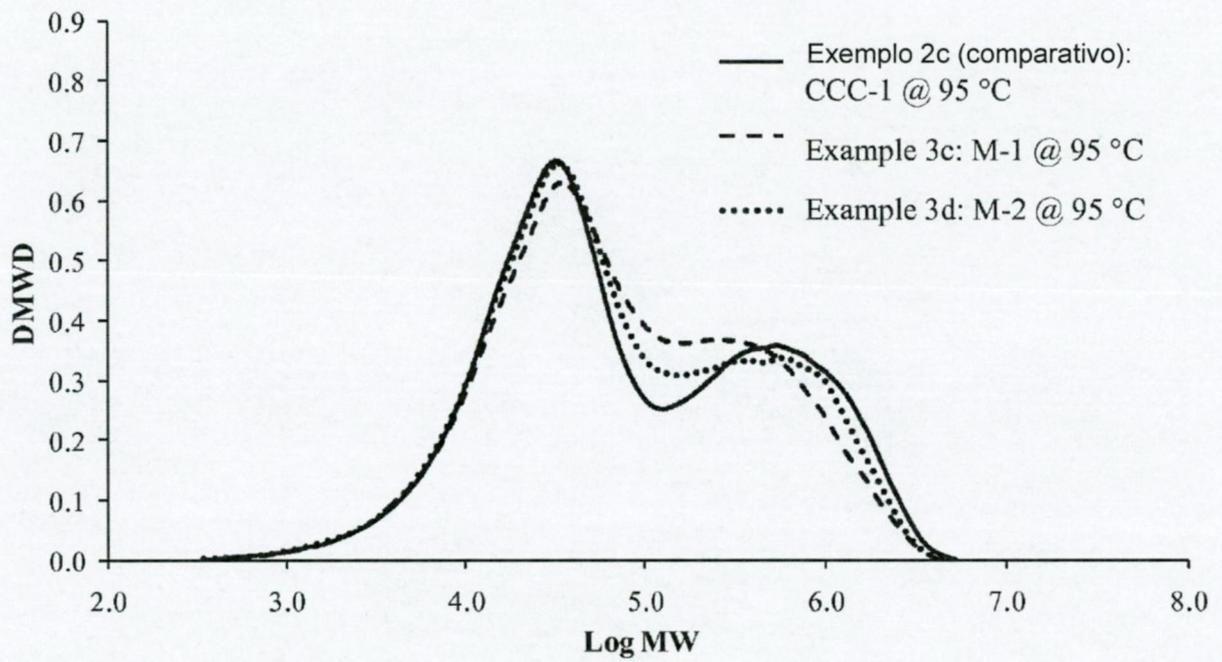


FIG. 5