



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

(11) BR 112015001148-9 B1



(22) Data do Depósito: 20/06/2013

(45) Data de Concessão: 09/03/2021

(54) Título: PROCESSOS PARA COPOLIMERIZAR ETILENO E PELO MENOS UM COMONÔMERO NA PRESENÇA DE PELO MENOS UM VENENO DE CATALISADOR

(51) Int.Cl.: C08F 2/38; C08F 4/6592; C08F 4/69; C08L 23/08.

(30) Prioridade Unionista: 23/07/2012 CA CA 2783494.

(73) Titular(es): NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A..

(72) Inventor(es): VICTORIA KER; YAN JIANG; PETER PHUNG MINH HOANG; YVES LACOMBE.

(86) Pedido PCT: PCT CA2013000584 de 20/06/2013

(87) Publicação PCT: WO 2014/015412 de 30/01/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/01/2015

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE AJUSTE DE POLÍMERO. Um removedor é usado para controlar indiretamente a razão dos componentes poliméricos em uma composição de polietileno feita usando um catalisador de combinação que compreende um catalisador de cromo inorgânico e um catalisador de sítio único do grupo 4.

“PROCESSOS PARA COPOLIMERIZAR ETILENO E PELO MENOS UM COMONÔMERO NA PRESENÇA DE PELO MENOS UM VENENO DE CATALISADOR”

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção é um processo para controlar uma composição de polímero produzida por um catalisador de combinação que compreende um catalisador de cromo inorgânico e um catalisador de sítio único do grupo 4.

TÉCNICA ANTERIOR

[002] Métodos para fazer composições que compreendem dois (ou mais) componentes de polímeros, por exemplo, componentes de alto e baixo peso molecular, são bem conhecidos na técnica. Esses tipos de polímeros podem ser úteis para uma grande variedade de aplicações, que abrangem desde filmes de baixa densidade até tubos de alta densidade.

[003] Um método para fazer tais composições compreende escolher dois polímeros de etileno diferentes, por exemplo, polímeros que diferem no peso molecular e/ou no teor de comonômero, e misturá-los em uma extrusão após o reator ou em um processo de mistura do material fundido. Outro processo bem conhecido envolve o uso de um catalisador de polimerização em duas zonas de polimerização dispostas em sequência, onde cada zona fornece condições distintas, tais como altas e baixas concentrações de hidrogênio, para formar *in situ* uma mistura de polímeros de peso molecular baixo e alto, respectivamente.

[004] Combinações com vários componentes também podem ser feitas em um único reator usando pelo menos dois catalisadores de polimerização que fornecem polímeros divergentes sob o mesmo conjunto de condições do reator. Tais catalisadores multicomponentes assumiram muitas formas ao longo dos anos e, mais tipicamente, envolvem catalisadores de Ziegler-Natta misturados, catalisadores de sítio único e de Ziegler-Natta misturados (como catalisadores de metalloceno) ou catali-

sadores de sítio único misturados.

[005] Os catalisadores misturados que consistem em um catalisador de cromo e um chamado "catalisador de sítio único" também foram explorados, no entanto, em menor grau. Por exemplo, a Patente Europeia No. 339.571 divulga sistemas de catalisador para uso em fase gasosa e que envolvem a combinação de um catalisador de óxido de cromo e um catalisador metalloceno. Os componentes de catalisador estavam com suportes em um suporte de sílica. Da mesma forma, na Patente Norte-Americana No. 6.541.581, um catalisador de óxido de cromo é suportado com um catalisador de zirconoceno em um suporte de óxido inorgânico.

[006] Na Patente Norte-Americana No. 5.723.399, um catalisador de cromo, tal como um catalisador de cromato de silila, é combinado com um metalloceno ou com um catalisador de geometria restrita em um único reator. Os componentes de catalisador foram suportados em um suporte de sílica ou, alternativamente, um catalisador de metalloceno ou de geometria restrita foi adicionado a um catalisador de cromo com suporte *in situ*.

[007] Os catalisadores que compreendem um catalisador de cromato de silila e um catalisador de sítio único do grupo 4, que tem pelo menos um ligante fosfinimina ou cetimina foram divulgados nos Pedidos de Patentes Norte-Americanas Nos. 20100190936A1 e 20100190937A1.

[008] Para os catalisadores multicomponentes, o uso de "botões de controle" de processo, como a concentração de hidrogênio para controlar o índice de fusão e outras especificações de resina pode ser um desafio e pode levar à produção de composições de polímero indesejáveis, uma vez que cada componente catalisador normalmente terá uma resposta diferente para o parâmetro que está sendo alterado. Por exemplo, um polímero bimodal ou multimodal pode tornar-se unimodal em concentrações de hidrogênio diferentes devido à diferente resposta de hidrogênio de cada componente catalisador presente. A mitigação de flutuações não intencionais

sob condições de polimerização, como excursões de temperatura ou níveis de impureza, é também um desafio com catalisadores multicomponentes, uma vez que cada alteração de parâmetro pode ter um impacto diferencial sobre o desempenho de cada espécie de catalisador presente. Para sistemas em que os catalisadores distintos são alimentados separadamente para uma zona de polimerização, às vezes é possível controlar as características do polímero (por exemplo, índice de fusão, polidispersividade, distribuição de comonomero, etc.) alterando as quantidades relativas de cada catalisador presente na zona de polimerização. No entanto, catalisadores multicomponentes são geralmente suportados, especialmente para uso em polimerização de fase gasosa ou em fase de pasta fluida, a fim de preparar composições de polímero bem misturadas ou homogêneas. Para sistemas catalisadores suportados, a quantidade de polímero produzida por cada espécie de catalisador é geralmente fixada pela razão inicial dos componentes de catalisador presentes em um suporte. É, portanto, desejável ter métodos que possam atenuar o fluxo de produto ou para controlar as composições de polímero feitas com um catalisador multicomponente, sem precisar reformular o catalisador.

[009] Métodos *in situ* que alteram composições de polímero feitas por uma formulação multicatalisadora suportado foram explorados. Uma maneira na qual as composições de polímero foram controladas foi usar um chamado "catalisador de compensação". Na Patente Norte-Americana No. 6.410.474, isso envolve a adição de um catalisador separado que é do mesmo tipo que uma espécie de catalisador presente em um sistema multicatalisador. Isso permite aumentar a quantidade de polímero feito por uma ou outra espécie de catalisador do sistema multicatalisador. Dessa forma, a razão dos componentes de polímeros pode ser alterada *in situ*. A alimentação separada dos dois catalisadores multicomponentes, cada um com uma diferente razão de espécies de catalisador, também foi usada para controlar a composição de polímero *in situ*, tal como é divulgado nas Patentes Norte-Americanas Nos

6.462.149 e 6.610.799. Estes métodos sofrem da necessidade de um fluxo de liberação de catalisador adicional e podem produzir polímeros com homogeneidade ruim, uma vez que a adição separada de um catalisador de compensação irá iniciar o crescimento de uma partícula de polímero separada.

[010] Outro método em linha para controlar os catalisadores multicomponentes suportados é alterar as atividades relativas de cada espécie ativa pela introdução de um veneno de catalisador. Conforme descrito na Patente Norte-Americana No. 5.525.678, os catalisadores compostos por uma espécie de metalloceno e Ziegler-Natta podem ser controlados através da introdução de dióxido de carbono ou água. Verificou-se que a presença de dióxido de carbono e/ou de água diminui a quantidade de um componente de alto peso molecular feito pelo catalisador multicomponente.

[011] Da mesma forma, a Patente Norte-Americana No. 6.828.395 ensina o uso de "agentes de controle", tais como álcoois, éteres, aminas ou oxigênio, para alterar as propriedades de um polímero bimodal feito por um "catalisador bimetálico". Para fazer o catalisador bimetálico, um catalisador Ziegler-Natta foi suportado com um catalisador metalloceno.

[012] Na Patente Norte-Americana No. 6.995.219, uma série de "adjuvantes" foram explorados, por suas capacidades de modificar as atividades relativas dos metallocenos em ponte ou não, que foram utilizados em uma formulação de catalisador "multissítio". Os adjuvantes que foram selecionados do grupo consistindo em fosfinas, fosfitos, acetilenos, dienos e acetilas preferencialmente diminuiriam a atividade do metalloceno em ponte, que teve o efeito de reduzir a razão dos componentes de peso molecular alto para baixo produzidos durante a polimerização. Além de modificar a atividade, os adjuvantes também mudaram o desempenho de peso molecular de cada espécie de catalisador. Isso nem sempre é desejável, e seria útil se as quantidades relativas, e os pesos moleculares relativos dos diferentes componentes

de polímeros pudessem ser controladas de maneira independente.

[013] O Pedido de Patente Canadense No. 2.616.053AA demonstra o efeito da adição de água ou dióxido de carbono a um catalisador “híbrido”, que compreende um catalisador de metal de transição tardio e um catalisador metalloceno. A água teve o efeito de reduzir a atividade relativa do catalisador de metal de transição tardio, que fez um componente de baixo peso molecular, enquanto que o dióxido de carbono reduziu a atividade relativa do catalisador metalloceno responsável por fazer um componente de alto peso molecular. Dessa forma, a água e o dióxido de carbono foram usados para aumentar e diminuir a razão em peso molecular alta para baixa, respectivamente, dos componentes de polímeros produzidos em um único reator.

[014] O Pedido de Patente Norte-Americana No. 2004/0242808A1 ensina um método para controlar a distribuição do peso molecular de polímeros bimodais feitos com catalisador bimetálico, compreendendo um catalisador Ziegler-Natta e um catalisador metalloceno. O método compreende alterar a razão de um componente organometálico cocatalítico para um componente de metilaluminoxano modificado cocatalítico.

[015] A Patente Norte-Americana No. 2010/0125124 descreve um processo empregando um catalisador que compreende um catalisador Ziegler-Natta e/ou um componente catalisador metalloceno, bem como um cocatalisador. O ajuste do nível de um componente catalisador ou do cocatalisador mantém um nível desejado de atividade catalítica.

[016] A Patente Norte-Americana No. 5.516.861 divulga um processo de polimerização no qual um metalloceno ligante volumoso com suporte e um cocatalisador separadamente com suporte são alimentados individualmente em um reator de fase gasosa. Um cocatalisador com suporte exemplificado é trietilalumínio com suporte em sílica.

[017] Ainda há uma necessidade de métodos para controlar o desempenho dos

outros sistemas catalisadores misturados ou multicomponente, especialmente de sistemas que compreendem um catalisador de cromo em combinação com um catalisador de sítio único do grupo 4. Seria útil se tal método pudesse alterar a produtividade relativa de catalisador sem alterar substancialmente o peso molecular dos polímeros produzidos por cada catalisador.

[018] O Pedido de Patente Norte-Americana No. 20120041147A1 descreve o uso do dióxido de carbono para controlar a razão dos componentes de polímeros feitos com um catalisador de combinação que compreende um catalisador de cromo e um catalisador de sítio único do grupo 4.

[019] Na Patente Norte-Americana No. 8.148.470, um chamado "comutador molecular" é utilizado para acionar a atividade de um catalisador de organocromo enquanto diminui ou "desliga", simultaneamente, a atividade de um catalisador de metal de transição do grupo 4 ou 5, onde ambos os catalisadores estão presentes em um reator de polimerização na forma suportado. O catalisador de organocromo tem, preferencialmente, uma ligação cromo-carbono ou uma ligação cromo-heteroátomo, onde o heteroátomo é O, N, S ou P, preferencialmente N, e onde pelo menos um heteroátomo é adicionalmente substituído por um grupo arila substituído ou não substituído. O uso dos catalisadores de cromo inorgânicos, como óxido de cromo ou cromato de silila, não é ensinado. O comutador molecular compreende oxigênio e um composto de alquilalumínio, que são adicionados a um reator em sequência. Os exemplos fornecidos mostram que o comutador molecular muda a arquitetura do polímero *in situ*, de unimodal para bimodal em relação ao perfil de distribuição de peso molecular. Uma vez que o catalisador de organocromo é relativamente inativo antes da adição *in situ* do comutador molecular, apenas um único componente de polímero, que é feito pelo catalisador de metal de transição do grupo 4 ou 5, está inicialmente presente.

DIVULGAÇÃO DA INVENÇÃO

[020] A presente invenção utiliza quantidades controladas de sequestrantes, juntamente com as impurezas inerentemente presentes em um reator de polimerização, a fim de controlar a arquitetura do polímero feita por um catalisador de combinação.

[021] A atual invenção permite a modificação da composição de polímero em linha, sem precisar reformular uma receita de catalisador de combinação.

[022] Nós verificamos que a presença de um sequestrante tem um efeito divergente sobre a atividade dos catalisadores de cromo inorgânicos e dos catalisadores de sítio único do grupo 4, particularmente dos catalisadores de sítio único do grupo 4 com pelo menos um ligante fosfinimina. Nós verificamos que, alterando o nível de sequestrantes presente durante a polimerização do etileno com um catalisador de combinação que compreende um catalisador de cromo inorgânico e um catalisador de sítio único do grupo 4, pode-se alterar a razão dos componentes de polímeros feitos por cada espécie de catalisador.

[023] Especificamente, verificamos que a adição de um composto sequestrante aumenta a atividade relativa de um catalisador de sítio único do grupo 4 em relação a um catalisador de cromo inorgânico, quando esses catalisadores são utilizados simultaneamente em um processo de polimerização de olefina, onde o processo é realizado na presença de um veneno de catalisador.

[024] Nós adicionalmente descobrimos que um sequestrante, especialmente um sequestrante com suporte, exerce pouco efeito sobre o peso molecular dos polímeros produzidos por um catalisador de cromo inorgânico e um catalisador de sítio único do grupo 4. Portanto, o processo da presente invenção possibilita controlar as quantidades relativas, por exemplo, dos componentes de peso molecular alto e baixo e/ou dos componentes com alto e baixo teor de comonômeros, feitos por um catalisador de combinação, sem afetar significativamente os pesos moleculares relativos dos componentes de polímeros.

[025] A presente invenção permite o controle de uma composição de polímero, in-

cluindo a capacidade de manter ou restabelecer as propriedades da resina on-spec na presença de um nível flutuante e potencialmente de veneno de catalisador presente em um reator de polimerização, e que afeta diferencialmente o desempenho da polimerização dos componentes catalíticos presentes em um catalisador de combinação.

[026] Verificamos adicionalmente que níveis relativamente altos de sequestrante podem ser usados na presença de um catalisador de combinação que compreende um catalisador de cromo inorgânico e um catalisador de sítio único, pelo uso do sequestrante sob a forma com suporte.

[027] É fornecido um processo para copolimerizar o etileno e pelo menos um comonômero na presença de pelo menos um veneno de catalisador usando um catalisador de combinação para fornecer uma composição de polímero compreendendo um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, em que o dito processo compreende ainda:

[028] ajustar (ou controlar) a razão do dito primeiro componente de polímero ao dito segundo componente de polímero, alterando a quantidade de sequestrante presente;

[029] em que o dito catalisador de combinação compreende:

- um catalisador de cromo inorgânico,
- um catalisador de sítio único do grupo 4,
- um ou mais ativadores;
- e um suporte;

em que o dito catalisador de cromo inorgânico fornece o dito primeiro componente de polímero e o dito catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o segundo componente de polímero;

em que o dito veneno de catalisador reduz a atividade de polimerização do dito catalisador de sítio único do grupo 4 em relação ao dito catalisador de cromo

inorgânico; e

Em que a redução do nível de sequestrante em ppm (peso do sequestrante em relação ao peso do polímero produzido em partes por milhão) de um primeiro nível mais alto para um segundo nível mais baixo aumenta a dita razão do dito primeiro componente de polímero para o dito segundo componente de polímero, e o aumento do nível de sequestrante em ppm (peso do sequestrante em relação ao peso do polímero produzido em partes por milhão) de um primeiro nível inferior para um segundo nível superior diminui a dita razão do dito primeiro componente de polímero em relação ao dito segundo componente de polímero.

[030] É fornecido um processo para copolimerizar o etileno e pelo menos um comonômero na presença de pelo menos um veneno de catalisador usando um catalisador de combinação para fornecer uma composição de polímero compreendendo um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, em que o dito processo compreende:

ajustar (ou controlar) a razão do dito primeiro componente de polímero ao dito segundo componente de polímero, alterando a quantidade de sequestrante presente;

em que o dito catalisador de combinação compreende:

um catalisador de cromo inorgânico,

um catalisador de sítio único do grupo 4,

um ou mais ativadores;

e um suporte;

em que o dito catalisador de cromo inorgânico fornece o dito primeiro componente de polímero e o dito catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o segundo componente de polímero;

em que o dito veneno de catalisador reduz a atividade de polimerização do dito catalisador de sítio único do grupo 4 em relação ao dito catalisador de cromo

inorgânico; e

em que a diminuição da razão molar de sequestrante para veneno de catalisador aumenta a dita razão do dito primeiro componente de polímero em relação ao dito segundo componente de polímero, e o aumento da razão molar de sequestrante para veneno de catalisador diminui a dita razão do dito primeiro componente de polímero em relação ao dito segundo componente de polímero.

[031] A presente invenção fornece um processo de polimerização contínua no qual o aumento do nível de sequestrante em uma zona de polimerização aumenta a quantidade relativa do polímero feito por um catalisador de sítio único do grupo 4 presente um catalisador de combinação, também compreendendo um catalisador de cromo inorgânico, e um ou mais ativadores. Por outro lado, a presente invenção fornece um processo de polimerização contínua no qual a diminuição do nível de sequestrante em uma zona de polimerização ou sistema reacional diminui a quantidade relativa do polímero feito por um catalisador de sítio único do grupo 4 presente em um catalisador de combinação que também compreende um catalisador de cromo inorgânico e um ou mais ativadores.

[032] Em uma modalidade da invenção, um catalisador de cromo inorgânico, um catalisador de sítio único do grupo 4 e pelo menos um ativador catalisador são suportados sobre um suporte inerte.

[033] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante tem a fórmula $Al(R^1)_n(R^2)_{3-n}$, em que R^1 é uma hidrocarbila com de 1 a 20 átomos de carbono; R^2 é independentemente selecionado do grupo consistindo em um alcóxido com de 1 a 20 átomos de carbono, um arilóxido com de 6 a 20 átomos de carbono, um haleto e um hidreto; e n é um número de 1 a 3.

[034] Em uma modalidade da invenção, o veneno de catalisador é oxigênio.

[035] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante é suportado.

[036] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante é suportado em um óxido

inorgânico.

[037] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante é um composto trialquila-lumínio.

[038] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante é trietilalumínio.

[039] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de sítio único do grupo 4 tem pelo menos um ligante fosfinimina.

[040] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de sítio único do grupo 4 tem a fórmula: $L(PI)MX_2$, onde L é um ligante tipo ciclopentadienila, PI é um ligante fosfinimina, M é Ti, Zr ou Hf e cada X é, independentemente, um ligante ativável.

[041] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de cromo inorgânico é um catalisador de cromato de silila.

[042] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de cromo inorgânico é um catalisador de óxido de cromo.

[043] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de combinação é um catalisador duplo, no qual cada componente catalisador é suportado sobre o mesmo lote de partículas de suporte.

[044] Em uma modalidade da invenção, o catalisador duplo é suportado em um óxido inorgânico.

[045] Em uma modalidade da invenção, o comonômero é selecionado do grupo consistindo em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno.

[046] Em uma modalidade da invenção, o processo é um processo de fase gasosa.

[047] Em uma modalidade da invenção, um primeiro componente de polímero tem um teor de comonômero menor do que um segundo componente de polímero.

[048] Em uma modalidade da invenção, um primeiro componente de polímero tem um peso molecular ponderal médio mais baixo do que um segundo componente de polímero.

[049] Em uma modalidade da invenção, uma composição de polímero tem uma composição bimodal quando analisada por cromatografia de permeação em gel.

[050] Em uma modalidade da invenção, um primeiro componente de polímero representa de 95 a 25% em peso de uma composição de polímero, e um segundo componente de polímero representa de 5 a 75% em peso de uma composição de polímero.

[051] Em uma modalidade da invenção, um primeiro componente de polímero representa de 99 a 80% em peso de uma composição de polímero e um segundo componente de polímero representa de 1 a 20% em peso de uma composição de polímero.

[052] Em uma modalidade da invenção, uma composição de polímero tem uma composição bimodal, quando analisada por cromatografia de permeação em gel, e um primeiro componente de polímero tem um peso molecular ponderal médio mais baixo do que um segundo componente de polímero.

[053] Em uma modalidade da invenção, uma composição de polímero tem uma composição bimodal quando analisada por cromatografia de permeação em gel; e um primeiro componente de polímero tem um peso molecular ponderal médio mais baixo do que um segundo componente de polímero; e um primeiro componente de polímero tem um teor de comonômero mais baixo do que um segundo componente de polímero.

[054] Em uma modalidade da invenção, um primeiro componente de polímero é feito por um catalisador de cromo inorgânico e um segundo componente de polímero é feito por um catalisador de sítio único do grupo 4.

[055] Em uma modalidade da invenção, o processo compreende ainda alterar o nível de dióxido de carbono presente em um reator.

[056] A presente invenção também inclui as modalidades que compreendem uma ou mais das modalidades fornecidas acima em uma ou mais combinações adequa-

das.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[057] A figura 1 mostra como o perfil de distribuição do peso molecular da composição de polímero (do GPC) é afetado por alterações na quantidade do sequestrante presente em um reator para as encarnações da presente invenção.

[058] A figura 2 mostra como o perfil de distribuição do peso molecular da composição de polímero (do GPC) é afetado por alterações na quantidade do sequestrante presente em um reator para as encarnações da presente invenção.

[059] A figura 3 mostra como o perfil de distribuição do peso molecular da composição de polímero (do GPC) é afetado por alterações na quantidade do sequestrante presente em um reator para as encarnações da presente invenção.

MELHOR FORMA PARA REALIZAR A INVENÇÃO

[060] A presente invenção, em uma modalidade, utiliza níveis de sequestrantes na presença de impurezas inerentemente presentes em um reator de polimerização a fim de controlar a arquitetura do polímero feita por um catalisador de combinação. As composições de polímero são produzidas pela copolimerização do etileno com uma ou mais alfa olefinas usando o catalisador de combinação.

[061] Na presente invenção, o termo "catalisador" denota um composto que está ativo para a homopolimerização do etileno ou a copolimerização do de etileno com alfa olefinas.

[062] Na presente invenção, o termo "catalisador de combinação" refere-se a um sistema de catalisador que contém pelo menos dois catalisadores diferentes. Na presente invenção, os catalisadores diferentes podem ser independentemente não suportados ou suportados, mas são preferencialmente suportados em um ou mais suportes. Os catalisadores de combinação com suporte incluem catalisadores duplos e catalisadores misturados. Um catalisador de combinação inclui de preferência um ou mais ativadores do catalisador e/ou cocatalisadores.

[063] Na presente invenção, o termo "catalisador duplo" refere-se a um catalisador de combinação em que um mínimo de dois diferentes catalisadores são suportados no mesmo lote de partículas de suporte. Portanto, para um catalisador duplo, cada catalisador de polimerização será coimobilizado sobre uma partícula de suporte de uma composição específica. Por exemplo, um catalisador duplo que compreende um catalisador de cromo e um catalisador do grupo 4 de sítio único, que compreendem um ligante fosfinimina, consulte o Pedido de Patente Norte-Americana No. 20100190937A1.

[064] Na presente invenção, o termo "catalisador misturado" refere-se a um catalisador de combinação no qual pelo menos dois catalisadores de polimerização diferentes foram independentemente suportados em diferentes lotes de partículas de suporte. Portanto, para um catalisador misturado, cada um de pelo menos dois catalisadores de polimerização serão independentemente imobilizados em uma partícula de suporte diferente que pode ser de uma composição igual ou diferente. Por exemplo, um catalisador duplo que compreende um catalisador de cromo e um catalisador do grupo 4 de sítio único, que compreendem um ligante fosfinimina, consulte o Pedido de Patente Norte-Americana No. No. 20100190936A1.

[065] Na presente invenção, o termo "grupo 4" significa um metal de transição do grupo 4. Metais de transição do grupo 4 incluem Ti, Zr e Hf.

[066] Preferencialmente, o catalisador de combinação utilizado na presente invenção compreende um catalisador de cromo inorgânico, um catalisador de sítio único do grupo 4, um ou mais ativadores e pelo menos um suporte. Qualquer combinação de um catalisador de cromo inorgânico e de sítio único do grupo 4 é contemplada pela presente invenção, contanto que a atividade (e a produtividade) relativa do catalisador de cromo inorgânico e o catalisador de sítio único do grupo 4 seja sensível à presença de um sequestrante. Geralmente, este será o caso onde a reação de polimerização ocorre em um reator, com certa quantidade de impureza ou

veneno de catalisador presente.

[067] Sem desejar se ater à teoria, o sequestrante funciona indiretamente ao reagir com e alterar a quantidade de um ou mais venenos de catalisador adventícios ou impurezas presentes em um reator de polimerização. Por exemplo, o sequestrante pode reagir com oxigênio, reduzindo dessa forma a quantidade de oxigênio presente para reagir com um ou mais componentes do catalisador de combinação. Semelhantemente, o sequestrante pode reagir com outras moléculas polares ou ricas em oxigênio como, por exemplo, CO₂, álcoois, aminas, água e similares, reduzindo assim o impacto desses venenos catalisadores sobre o catalisador de combinação. Impurezas ou venenos de catalisador podem ser adicionados ao reator deliberadamente, mas são mais tipicamente introduzidos através das suas presenças inerentes em um ou mais fluxos de alimentação que entram no reator. Por exemplo, um fluxo de alimentação de comonômero ou monômero pode incluir pequenas quantidades de venenos de catalisador. Embora métodos para "limpar" ou, de outro modo, remover impurezas e venenos dos fluxos de alimentação sejam bem conhecidos na técnica, esses métodos muitas vezes não conseguem remover as impurezas e os venenos de catalisador até níveis traços (< ca. 5 ppm em relação aos moles totais do fluxo de alimentação), e mesmo quando apenas restam níveis de traços, eles ainda podem afetar negativamente a atividade catalítica.

[068] Em uma modalidade da invenção, um veneno de catalisador é adicionado deliberadamente a um reator. Em uma modalidade, um veneno de catalisador é adicionado a um reator antes da introdução de um sequestrante. Venenos de catalisador adequados que podem ser adicionados deliberadamente ao reator incluem, mas não se limitam, a moléculas polares ou ricas em oxigênio, tais como, por exemplo, CO₂, H₂O, álcoois, aminas, O₂ e similares.

[069] Misturas de um ou mais venenos de catalisadores também podem estar presentes em um reator, ou ser deliberadamente adicionadas a um reator. Portanto,

o termo "veneno de catalisador" destina-se a incluir uma ou mais venenos de catalisadores.

[070] Quando estão inerentemente presentes em um reator ou zona de polimerização (por exemplo, porque sistemas purificações falham em remover os níveis de veneno de catalisador até zero), tais venenos traços geralmente estarão presentes em quantidades menores que cerca de 100 ppm, especialmente menores de cerca de 10 ppm, ou de cerca de 5 ppm.

[071] Se, por outro lado, um veneno é deliberadamente adicionado a um reator de uma zona de polimerização, então ele pode ser adicionado em uma quantidade de até cerca de 500 ppm molar ou menos. Por exemplo, 250 ppm ou menos podem ser adicionados, ou 100 ppm ou menos podem ser adicionados, ou 50 ppm ou menos podem ser adicionados, ou 40 ppm ou menos, ou 30 ppm ou menos podem ser adicionados, ou 20 ppm ou menos podem ser adicionados, ou 10 ppm ou menos podem ser adicionados, ou 5 ppm ou menos podem ser adicionados.

[072] Na presente invenção, ao se referir a um veneno de catalisador (por exemplo, O₂, CO₂, etc.), o termo "ppm molar" refere-se às partes por milhão em mols de um componente, como um veneno de catalisador, presente em uma zona de reator (ou no fluxo de alimentação que entra na zona de reator), com base nos mols totais de gases presentes em uma zona de reator (ou no fluxo de alimentação que entra na zona de reator). Alternativamente, o termo "ppm em volume" refere-se às partes por milhão no volume de um veneno de catalisador presente em uma zona de reator, com base no volume total dos gases presentes em uma zona de reator. Ppm molar e ppm em volume são equivalentes sob as condições de gás ideal assumidas.

[073] Nas modalidades da invenção, a polimerização é realizada na presença de 0,001 a 500 ppm molar de veneno de catalisador, ou de 0,001 a 250 ppm molar ou de 0,001 a 100 ppm molar de veneno de catalisador, ou de 0,01 a 100 ppm molar, ou de 0,01 a 50 ppm molar, ou de 0,1 a 100 ppm molar ou de 0,1 a 50 ppm molar.

[074] Em uma modalidade da invenção, o veneno de catalisador tem um maior impacto negativo em termos de atividade de polimerização reduzida sobre o catalisador de sítio único do grupo 4 do que sobre o catalisador de cromo inorgânico.

[075] Em uma modalidade da invenção, um veneno de catalisador preferencialmente reduz a atividade (ou a produtividade, definida como as gramas ou polímero produzido por grama de catalisador utilizado) para sítios ativos associados com o catalisador de sítio único do grupo 4, tendo ao mesmo tempo um efeito negligenciável ou um efeito mais modesto sobre a atividade (ou a produtividade) dos sítios ativos associados com o catalisador de cromo inorgânico.

[076] Em uma modalidade da invenção, um sequestrante preferencialmente melhora o desempenho dos sítios ativos associados com o catalisador de sítio único do grupo 4, tendo ao mesmo tempo um efeito negligenciável ou um efeito mais modesto sobre os sítios ativos associados com o catalisador de cromo inorgânico.

[077] Em uma modalidade da invenção, um sequestrante preferencialmente aumenta a atividade (ou a produtividade, definida como as gramas ou polímero produzido por grama de catalisador utilizado) para sítios ativos associados com o catalisador de sítio único do grupo 4, tendo ao mesmo tempo um efeito negligenciável ou um efeito mais modesto sobre a atividade (ou a produtividade) dos sítios ativos associados com o catalisador de cromo inorgânico.

[078] Sem desejar se ater pela teoria, o efeito intensificado da presença de sequestrante sobre o catalisador de sítio único do grupo 4 em relação ao catalisador de cromo inorgânico é devido ao fato de que o catalisador de cromo inorgânico pode ser menos sensível, em termos de atividade reduzida, do que o catalisador de sítio único do grupo 4 à presença de impurezas ou venenos de catalisador.

[079] Em algumas modalidades da invenção, o processo pode ser realizado na presença de um veneno de catalisador inerentemente presente, um sequestrante e um modificador de atividade direta, como o dióxido de carbono, para controlar a ra-

ção dos componentes de polímeros feitos por um catalisador de combinação. Para o efeito do dióxido de carbono em um catalisador de combinação que compreende um catalisador de cromo e um catalisador de sítio único do grupo 4, consulte o Pedido de Patente Norte-Americana No. 20120041147A1.

[080] Em uma modalidade da invenção, entre 0,001 e 500 ppm molar de dióxido de carbono são deliberadamente adicionados a um reator ou uma zona de polimerização.

[081] Em outro aspecto da invenção, o processo é realizado entre 0 ou 0,01 e 100 ppm molar do dióxido de carbono.

[082] Em uma modalidade da presente invenção, o nível de veneno de catalisador e de sequestrante presentes em um sistema reator será tal que ambos os componentes de catalisador presentes no catalisador de combinação (ou seja, o catalisador de cromo inorgânico e o catalisador de sítio único do grupo 4) serão pelo menos parcialmente ativos para a polimerização de olefinas.

[083] Na presente invenção, um sequestrante é qualquer composto que irá reagir com uma impureza ou veneno de catalisador presente em um reator para produzir como um produto uma espécie relativamente inerte ou menos reativas em termos de reações que afetam negativamente a atividade dos componentes catalisadores de combinação.

[084] Na presente invenção, um veneno de catalisador é qualquer composto que irá reagir com uma espécie catalisadora de combinação para produzir uma espécie de catalisador que é relativamente inerte ou menos reativa para a polimerização de olefinas (e, opcionalmente, as alfa olefinas presentes).

[085] Em uma modalidade da presente invenção, o sequestrante tem a fórmula $Al(R^1)_n(R^2)_{3-n}$, em que R^1 é uma hidrocarbila com de 1 a 20 átomos de carbono; R^2 é independentemente selecionado do grupo consistindo em um alcóxido com de 1 a 20 átomos de carbono, um arilóxido com de 6 a 20 átomos de carbono, um haleto e

um hidreto; e n é um número de 1 a 3.

[086] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante é um composto de alquila-lumínio. Exemplos não limitantes de compostos de alquilalumínio adequados inclu- em trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-isobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n- octilalumínio, tri-iso-octilalumínio, trifenilalumínio, tripropilalumínio, etóxido de dietila- lumínio, tributilalumínio, hidreto de di-isobutilalumínio, cloreto de dietilalumínio e simi- lares.

[087] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante é um composto metilalu- minoxano ou um análogo mais substituído do mesmo.

[088] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante é suportado. Sem desejar se ater pela teoria, o uso de um sequestrante com suporte reduz as interações dire- tas ou as reações entre o sequestrante e as espécies de catalisador no catalisador de combinação, especialmente onde as espécies de catalisador de combinação também são suportadas. Isso é desejável, pois se sabe que as alquilas de metal po- dem ter um impacto sobre o desempenho do peso molecular dos catalisadores de polimerização (consulte, por exemplo, WO 2009/067201). Portanto, o uso de um se- questrante com suporte reduz o impacto potencial que o sequestrante pode ter sobre o peso molecular dos componentes de polímeros feitos pelo cromo inorgânico e os catalisadores de sítio único do grupo 4 presentes no catalisador de combinação.

[089] Suportes preferenciais para uso com o sequestrante são os óxidos inorgâni- cos. O óxido inorgânico pode ser qualquer óxido dos metais dos grupos 2, 3, 4, 11, 12, 13 e 14 da tabela periódica dos elementos. Óxidos inorgânicos preferenciais in- cluem sílica, SiO_2 ; fosfato de alumínio, AlPO_4 ; magnésia, MgO ; alumina, Al_2O_3 ; titâ- nia, TiO_2 ; óxido de zinco, ZnO ; e zircônia, ZrO_2 , e similares ou misturas dos mes- mos, com SiO_2 sendo mais preferido. Quando o óxido inorgânico é um suporte de sílica, ele irá conter não menos que 80% em peso de SiO_2 puro, com o restante sen- do outros óxidos tais como, mas sem se limitar, aos óxidos de Zr, Zn, Mg, Ti, Mg e P.

[090] Em uma modalidade da invenção, o sequestrante será um composto de tri-
alquilalumínio suportado em sílica. Em uma modalidade mais particular da invenção,
o sequestrante será um trietilalumínio suportado em sílica.

[091] O catalisador de cromo usado na presente invenção é um catalisador de
cromo inorgânico ou mistura de catalisadores capaz de polimerizar olefinas. Um “ca-
talisador de cromo inorgânico” é um catalisador à base de cromo que não tem um
ligante que forma uma ligação cromo-carbono (embora ligações cromo-carbono rea-
tivas podem ser formadas após o contato de um catalisador de cromo inorgânico
com um cocatalisador e são necessariamente formadas durante um mecanismo de
polimerização). Catalisadores de cromo inorgânicos preferenciais são selecionados
dos catalisadores de óxido de cromo, ou dos catalisadores de cromato.

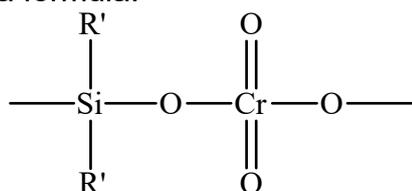
[092] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de cromo inorgânico é rela-
tivamente menos sensível à presença de venenos de catalisador ou impurezas pre-
sentes no reator (ou seja, o catalisador de cromo inorgânico usado em um catalisa-
dor de combinação apresenta uma queda de atividade relativamente menor ou in-
significante de atividade quando na presença dos venenos de catalisador em com-
paração com o catalisador de sítio único usado no catalisador de combinação).

[093] O catalisador de cromo inorgânico é preferencialmente suportado. Quanti-
dades menores de um metal secundário, tais como compostos de titânio e/ou alumí-
nio, também podem ser incorporadas, juntamente com o cromo. O composto de
cromo inorgânico usado para preparar o catalisador de cromo inorgânico pode ser
qualquer sal de cromo apropriado ou um composto de cromo inorgânico. Por exem-
plo, um cromato de silila ou trióxido de cromo (ou uma mistura dos mesmos) pode
ser usado. Catalisadores de cromo inorgânicos preferenciais incluem catalisadores
de óxido de cromo e catalisadores de cromato de silila, com o catalisador de cromato
de silila sendo especialmente preferencial.

[094] O catalisador de óxido de cromo no catalisador de combinação pode ser

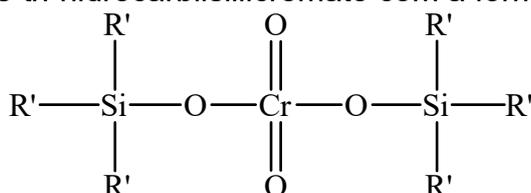
preparado a partir de trióxido de cromo CrO_3 , como usado diretamente na formulação do catalisador de combinação, ou o catalisador de óxido de cromo no catalisador de combinação pode ser obtido após a conversão de compostos de cromo adequados em CrO_3 , sob condições de calcinação e/ou de oxidação. Exemplos de compostos que são conversíveis em CrO_3 sob condições de calcinação e/ou de oxidação são divulgados nas Patentes Norte-Americanas Nos. 2.825.721; 3.023.203; 3.622.521; 4.011.382; 5.034.364 e 6.734.131 e incluem, mas não se limita, a acetilacetona crômica, cloreto crômico, nitrato crômico, acetato crômico, sulfato crômico, cromato de amônio, dicromato de amônio e outros sais solúveis de cromato.

[095] Os catalisadores de cromato de silila (ou de sililcromo) terão pelo menos um grupo da fórmula:



em que R' é um hidrocarbila com de 1 a 14 átomos de carbono.

[096] Em um aspecto preferencial da invenção, o catalisador de cromato de silila é um bis-tri-hidrocarbilsililcromato com a fórmula:



[097] em que R' é um hidrocarbila com de 1 a 14 átomos de carbono. R' pode ser, independente, qualquer tipo de grupo hidrocarbila, como um radical alquila, alquilari-la, arilalquila ou arila. Alguns exemplos não limitantes incluem metila, etila, propila, isopropila, n-butila, isobutyla, n-pentila, isopentila, t-pentila, hexila, 2-metilpentila, heptila, octila, 2-etil-hexila, nonila, decila, hendecila, dodecila, tridecila, tetradecila, benzila, fenetila, p-metilbenzila, fenila, tolila, xilila, naftila, etilfenila, metilnaftila, dime-tilnaftila e similares. Ilustrativos dos cromatos de silila preferenciais, porém de ne-

nhuma maneira exaustivos ou completos daqueles que podem ser utilizados neste processo são tais compostos como o bistrimetilsililcromato,

[098] bistriethylsililcromato, bistributylsililcromato,

[099] bis-tri-isopentylsililcromato, bis-tri-2-ethyl-hexylsililcromato,

[0100] bis-tridecylsililcromato, bis-tri(tetradecyl)sililcromato,

[0101] bis-tribenzylsililcromato, bis-trifenethylsililcromato,

[0102] bis-triphenylsililcromato, bis-tritolylsililcromato, bis-trixylsililcromato, bis-trinaftylsililcromato, bis-triethylphenylsililcromato,

[0103] bis-trimethylnaftylsililcromato, polidifenylsililcromato, polidietylsililcromato e similares. Exemplos de catalisadores bis-tri-hidrocarbilsililcromato também são divulgados nas Patentes Norte-Americanas Nos. 3.704.287 e 4.100.105.

[0104] Em uma modalidade da invenção, quantidades suficientes de catalisador de cromo inorgânico são adicionados a um suporte a fim de obter entre 0,01% e 10% em peso de cromo, calculado como cromo metálico, com base no peso do suporte. Em outra modalidade da invenção, quantidades suficientes de catalisador de cromo inorgânico são adicionados a um suporte a fim de obter entre 0,05% e 3% em peso de cromo, calculado como cromo metálico, com base no peso do suporte.

[0105] A presente invenção não se limita a qualquer procedimento particular para suportar o catalisador de cromo inorgânico. Processos para depositar compostos de cromo em suportes são bem conhecidos na técnica (para alguns exemplos não limitantes dos métodos de suporte de catalisador, consulte "Supported Catalysts" de James H. Clark e Duncan J. MacQuarrie, publicado online em 15 de novembro de 2002 na Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Copyright © 2001 por John Wiley & Sons, Inc.; para alguns métodos não limitadores para suportar catalisadores de cromo inorgânicos, consulte as Patentes Norte-Americanas Nos. 3.704.287; 5.137.994; 6.022.933; 6.982.304; 6.013.595; 6.734.131; 6.958.375; e a E.P. No. 640.625). Por exemplo, um composto de cromo pode ser adicionado por

coprecipitação com o material de apoio ou por atomização com o material de suporte. Um composto de cromo também pode ser adicionado por um método úmido incipiente (ou seja, impregnação por via úmida) ou métodos semelhantes, utilizando solventes de hidrocarboneto ou outros diluentes apropriados. Alternativamente, um composto de cromo com suporte pode ser obtido misturando mecanicamente um composto de cromo sólido com um material de suporte, seguido pelo aquecimento da mistura. Em outra variação, um composto de cromo pode ser incorporado no suporte durante a sua fabricação, de modo a obter uma dispersão homogênea do metal no suporte. Por exemplo, um composto de cromo pode ser atomizado com as partes constituintes de um aglomerado de argila-óxido inorgânico para fornecer um catalisador de cromo com suporte, tal como ensinado na Patente Norte-Americana No. 6.734.131.

[0106] Um catalisador de cromo inorgânico com suporte pode surgir a partir da ativação de um composto precursor de cromo. A ativação pode envolver a calcinação e a oxigenação de um precursor do catalisador de cromo adequado (tal como é preferido no caso na formação de um catalisador de óxido de cromo) ou a adição de compostos cocatalisadores (tal como é preferido no caso do catalisador de cromato de silila). Por exemplo, a ativação pode ser realizada por calcinação em vapor, ar seco ou outro gás contendo oxigênio em temperaturas até a temperatura de sinterização do suporte. As temperaturas de ativação estão na faixa de 350 °C a 950 °C, preferencialmente de 500 °C a 900 °C, e os tempos de ativação são de cerca de 10 minutos até cerca de 72 horas. O catalisador de cromo inorgânico com suporte pode ser opcionalmente reduzido após a ativação, usando, por exemplo, monóxido de carbono ou uma mistura de monóxido de carbono e nitrogênio.

[0107] Os catalisadores de cromo inorgânicos com suporte podem opcionalmente compreender um ou mais de um cocatalisador, e misturas dos mesmos. Na presente invenção, o termo “catalisador de cromo inorgânico” inclui compostos de cromo inor-

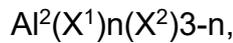
gânicos ativos de polimerização por si, bem como catalisadores que compreendem uma combinação ativa de polimerização de um ou mais compostos de cromo inorgânicos e um ou mais cocatalisadores. O cocatalisador pode ser adicionado ao suporte utilizando qualquer método bem conhecido. O cocatalisador e o catalisador de cromo inorgânico podem ser adicionados ao suporte em qualquer ordem, ou simultaneamente. Alternativamente, o cocatalisador pode ser adicionado ao catalisador de cromo inorgânico com suporte *in situ*. A título de exemplo não limitante, o catalisador é adicionado como uma solução ou pasta fluida no solvente à base de hidrocarbonetos ao catalisador de cromo inorgânico, que também está opcionalmente no solvente à base de hidrocarbonetos.

[0108] Os cocatalisadores incluem compostos representados pela fórmula:



onde M* representa um elemento do grupo 1, 2 ou 13 da tabela periódica, um átomo de estanho ou um átomo de zinco; e cada R³ representa independentemente um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio (por exemplo, cloro, flúor, bromo, iodo e misturas dos mesmos), um grupo alquila (por exemplo, metila, etila, propila, pentila, hexila, heptila, octila, decila, isopropila, isobutila, s-butila, t-butila), um grupo alcóxi (por exemplo, metóxi, etóxi, propóxi, butóxi, isopropóxi), um grupo arila (por exemplo, fenila, bifenila, naftila), um grupo arilóxi (por exemplo, fenóxi), um grupo arilalquila (por exemplo, benzila, feniletila), um grupo arilalcóxi (benzilóxi), um grupo alquilarila (por exemplo, tolila, xilila, cumenila, mesitila), ou um grupo alquilarilóxi (por exemplo, metilfenóxi), desde que pelo menos um R³ seja selecionado de um átomo de hidrogênio, um grupo alquila com de 1 a 24 átomos de carbono ou um grupo arila, arilalquila ou alquilarila com de 6 a 24 átomos de carbono; e n é o número de oxidação de M*.

[0109] Cocatalisadores preferenciais são compostos de organoalumínio com a fórmula:



onde (X¹) é uma hidrocarbila com de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; (2) é selecionado de alcóxido com de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; um arilóxido com de 6 a 20 átomos de carbono; haleto ou hidreto; e n é um número de 1 a 3, inclusive. Exemplos específicos de porções (X¹) incluem, mas não se limitam, a etila, propila, n-butila, sec-butila, isobutila, hexila e similares. Em outro aspecto, (X²) pode ser independente selecionado de flúor ou cloro. O valor de n não se restringe a ser um número inteiro, portanto, essa fórmula inclui compostos sesqui-haletos ou outros compostos de grupos organoalumínio.

[0110] Alguns exemplos não limitantes de compostos cocatalisadores de alumínio que podem ser usados nessa invenção incluem, mas não se limitam, aos compostos trialkilalumínio, compostos de haleto de dialquilalumínio, compostos alcóxido de dialquilalumínio, compostos hidreto de dialquilalumínio e combinações dos mesmos. Exemplos específicos de compostos cocatalisadores de organoalumínio que são úteis para essa invenção incluem, mas não se limitam, a: trimetilalumínio (TMA); trietilalumínio (TEA); tri-isopropilalumínio; etóxido de dietilalumínio; tributilalumínio; hidreto de di-isobutilalumínio; tri-isobutilalumínio; e cloreto de dietilalumínio.

[0111] A razão molar de cocatalisador para catalisador de cromo inorgânico pode ser de cerca de 1:1 até cerca de 30:1. Alternativamente, a razão molar de cocatalisador para catalisador de cromo inorgânico pode ser de cerca de 1:1 até cerca de 20:1. Em outra modalidade, a razão molar de cocatalisador para catalisador de cromo inorgânico pode ser de cerca de 5:1 até cerca de 20:1.

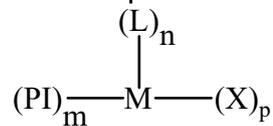
[0112] Catalisadores de sítio único preferenciais para uso no processo da presente invenção são os catalisadores de sítio único do grupo 4 (ou seja, os catalisadores de sítio único que compreendem um metal de transição do grupo 4, como um centro ativo). Catalisadores de sítio único incluem catalisadores do metalloceno, chamados "catalisadores de geometria restrita" e catalisadores que compreendem pelo menos

um ligante fosfinimina ou pelo menos um ligante cetimina. O catalisador de sítio único deveria ser escolhido de modo a apresentar uma sensibilidade diferente ao sequestrante (em termos de atividade) do que o catalisador de cromo inorgânico escolhido.

[0113] Em uma modalidade da invenção, a atividade do catalisador de sítio único será impactada de maneira mais positiva do que a atividade do catalisador de cromo inorgânico na presença do sequestrante.

[0114] Em um aspecto preferencial da invenção, o catalisador de sítio único do grupo 4 terá pelo menos um ligante fosfinimina ou pelo menos um ligante cetimina. São especialmente preferenciais os catalisadores de sítio único do grupo 4 com pelo menos um ligante fosfinimina.

[0115] Um catalisador de sítio único com pelo menos um ligante fosfinimina ou um ligante cetimina podem ser representados pela fórmula a seguir:



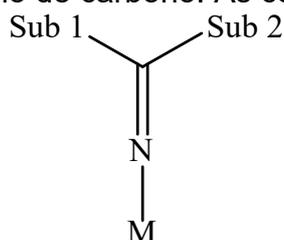
em que M é um metal do grupo 4; PI é independente um ligante fosfinimina ou um ligante cetimina; L é um ligante monoaniônico selecionado do grupo consistindo em um ligante tipo ciclopentadienila ou um ligante de heteroátomo; X é um ligante ativável; m é 1 ou 2; n é 0 ou 1; e p é um número inteiro e a soma de m + n + p é igual ao estado de valência de M. Os metais preferidos, M são selecionados a partir do metais de transição do grupo 4, com titânio sendo o mais preferido.

[0116] Um ligante fosfinimina é definido pela fórmula $R_3P=N-$, onde N está ligado ao metal de transição, cada R é independentemente selecionado do grupo consistindo em um átomo de hidrogênio; um átomo de halogênio; um radical hidrocarbila C_{1-20} que é não substituído ou adicionalmente substituído por um átomo de halogênio, um radical alcóxi C_{1-8} , um radical arilóxi ou arila C_{6-10} ; um radical amido que é substituído ou não substituído; um radical silila que é não substituído ou substituído por radicais alquila, alcóxi, arila ou radicais arilóxi, e um radical germanila que é

substituído ou não substituído por radicais alquila, alcóxi, arila ou arilóxi.

[0117] Em um aspecto da invenção, o ligante fosfinimina é substituído com três radicais hidrocarbila que podem ser iguais ou diferentes. Em outro aspecto da invenção, o ligante fosfinimina é substituído com três radicais terc-butila.

[0118] Como usado na presente invenção, o termo "ligante cetimina" refere-se a um ligante que: (a) está ligado ao metal de transição através de uma ligação de metal-átomo de nitrogênio; (b) tem um único substituinte no átomo de nitrogênio, (onde esse único substituinte é um átomo de carbono que é duplamente ligado ao átomo de N); e (c) tem dois substituintes Sub 1 e Sub 2 (descritos abaixo) que estão ligados ao átomo de carbono. As condições a, b e c estão ilustradas abaixo:



[0119] Os substituintes "Sub 1" e "Sub 2" podem ser iguais ou diferentes e podem ser ligados entre si por um grupo de ligação por ponte para formar um anel. O grupo de ligação por ponte pode ser qualquer grupo alquila ou grupo arila saturado ou insaturado, incluindo grupos arila com anel fundido, onde os grupos alquila ou arila podem opcionalmente conter heteroátomos ou ser adicionalmente substituídos por alquila, arila ou heteroátomos contendo grupos alquila ou arila. Substituintes exemplares incluem hidrocarbilas com de 1 a 20 átomos de carbono, grupos silila, grupos amido e grupos fosfido. Por razões de custo e conveniência, esses substituintes podem ser ambos radicais hidrocarbila, especialmente radicais alquila simples (por exemplo, C₁₋₆), tais como, mas sem se limitar, aos radicais butila terciários.

[0120] O ligante L tipo ciclopentadienila é um ligante que compreende um anel carbônico com 5 membros com ligações deslocalizadas dentro do anel e ligado ao átomo de metal através de ligações η^5 . Assim, um ligante tipo ciclopentadienila pode ser um ligante ciclopentadienila substituído ou não substituído (Cp), mas inclui também

indenula substituída ou não substituída, e ligantes fluorenila e outros sistemas de anel fundidos que contêm um anel carbônico com 5 membros com ligação deslocalizada no anel e ligado ao átomo de metal através de ligações η^5 .

[0121] O ligante L o tipo ciclopentadienila pode ser não substituído, parcialmente substituído ou totalmente substituído com um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em: halogênios; radicais hidrocarbila C_{1-10} , nos quais os substituintes hidrocarbila são não substituídos ou adicionalmente substituídos com um átomo de halogênio e/ou um radical alquila C_{1-8} ; um radical alquila C_{1-8} ; radical alcóxi C_{1-8} ; um radical arila ou arilóxi C_{6-10} no qual a arila ou arilóxi são não substituídos ou adicionalmente substituídos por um átomo de halogênio e/ou um radical alquila C_{1-8} ; um radical amido que é não substituído ou substituído por radicais alquila ou arila; um radical fosfido que é não substituído ou substituído por radicais alquila ou arila; um radical silila que é não substituído ou substituído por radicais alquila, alcóxi, arila ou por radicais arilóxi; e um radical germanila, que é não substituído ou substituído por radicais alquila, alcóxi, arila ou por radicais arilóxi.

[0122] Em modalidades particulares da invenção, o ligante tipo ciclopentadienila é um ligante ciclopentadienila com pelo menos um substituinte perfluorarila ou pelo menos um substituinte arila parcialmente fluorado.

[0123] Em outras modalidades particulares da invenção, o ligante tipo ciclopentadienila é um ligante ciclopentadienila Cp, que é substituído por um substituinte perfluorarila tal como, por exemplo, um grupo pentafluorfenila e um substituinte alquila C_{1-10} em um padrão de substituição 1,2 ou 1,3.

[0124] Como usado na presente invenção, o termo ligante e heteroátomo refere-se a um ligante que contém pelo menos um heteroátomo selecionado do grupo consistindo em boro, nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre. O heteroligante pode ser sigma ou pi-ligado ao metal. Heteroligantes exemplares incluem heteroligantes de silício, ligantes amido, ligantes alcóxi, ligantes de boro heterocíclicos (por exemplo,

ligantes borabenzeno) e ligantes fosfol, tal como é adicionalmente descrito abaixo.

[0125] Heteroligantes contendo silício são definidos pela fórmula:



[0126] onde o - denota uma ligação com o metal de transição e μ é enxofre ou oxigênio.

[0127] Os substituintes no átomo de Si, nomeadamente R^x , R^y e R^z são necessários a fim de satisfazer a ligação orbital do átomo de Si. O uso de qualquer substituinte R^x , R^y ou R^z particular não é especificamente definido, mas é preferível que cada um de R^x , R^y e R^z seja um grupo hidrocarbila C1-2 (ou seja, metila ou etila) simplesmente porque tais materiais são prontamente sintetizados a partir de materiais comercialmente disponíveis.

[0128] O termo "amido" destina-se a incluir o seu significado amplo convencional. Assim, esses ligantes são caracterizados por (a) uma ligação metal-nitrogênio; e (b) a presença de dois substituintes, que são tipicamente grupos alquila, fenila, trialquila ou triarilsilila no átomo de nitrogênio.

[0129] Os termos "alcóxi" e "arilóxi" também se destinam a transmitir os seus significados convencionais. Assim, esses ligantes são caracterizados por (a) uma ligação metal-oxigênio; e (b) a presença de um grupo hidrocarbila ligado ao átomo de oxigênio. O grupo hidrocarbila pode ser um radical alquila de cadeia C₁₋₁₀ linear, ramificado ou cíclico ou um radical C₆₋₁₃ aromático, os quais são não substituídos ou adicionalmente substituídos por um ou mais radicais alquila C₁₋₄ (por exemplo, Butilfenóxi 2,6-diterciário).

[0130] Os ligantes heterocíclicos de boro são caracterizados pela presença de um átomo de boro em um ligante de anel fechado (por exemplo, ligantes borabenzeno que são não substituídos, ou que podem ser substituídos por um ou mais átomos de halogênio, grupos alquila C₁₋₁₀, e/ou grupos alquila C₁₋₁₀ contendo um heteroátomo (por exemplo, átomos de O ou N)). Essa definição inclui ligantes heterocíclicos que

também podem conter um átomo de nitrogênio no anel. Esses ligantes são bem conhecidos pelas pessoas versadas na técnica de polimerização de olefinas e são totalmente descritos na literatura (consulte, por exemplo, as Patentes Norte-Americanas Nos. 5.637.659; 5.554.775; e referências citadas nesses documentos).

[0131] O termo "fosfol" também se destina a incluir o seu significado convencional. "Fosfóis" são estruturas dienila cíclicas com quatro átomos de carbono e um átomo de fósforo no anel fechado. O fosfol mais simples é C_4PH_4 (que é análogo ao ciclo-pentadieno com um carbono no anel sendo substituído pelo fósforo). Os ligantes fosfol podem ser substituídos, por exemplo, com radicais hidrocarbila C_{1-20} (que podem, opcionalmente, conter substituintes de halogênio); radicais fosfido; radicais amido; ou radicais silila ou alcóxi. Ligantes fosfol também são bem conhecidos pelas pessoas versadas na técnica da polimerização de olefinas e são descritos como tais na Patente Norte-Americana No. 5.434.116.

[0132] Na presente invenção, o termo "ativável" significa que o ligante X pode ser clivado do metal central M através de uma reação de protonólise ou removido do metal central M, por compostos ativadores ácidos ou eletrofílicos adequados, respectivamente, que são descritas mais abaixo. O ligante ativável X também pode ser transformado em outro ligante que é clivado ou abstraído do metal central M. As reações de protonólise ou abstração geram um metal central "catiônico" ativo que pode polimerizar olefina, tal como é conhecido na técnica. Em um aspecto da presente invenção, o ligante ativável X é independentemente selecionado do grupo consistindo em um átomo de hidrogênio; um átomo de halogênio, um radical hidrocarbila C_{1-10} , incluindo um radical benzila; um radical alcóxi C_{1-10} ; um radical óxido de arila C_{6-10} , onde cada um dos radicais hidrocarbila, alcóxi e arilóxido pode ser não substituído ou adicionalmente substituído por: um radical amido ou um radical fosfido. Dois ligantes X também podem ser ligados um ao outro e formar, por exemplo, um ligante dieno substituído ou não substituído (ou seja, 1,3-dieno); ou um heteroátomo deslo-

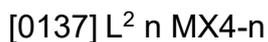
calizado contendo um grupo, como um grupo, tal como um grupo acetato ou acetamidinato. Em um aspecto mais conveniente da invenção, cada X é independentemente selecionado do grupo consistindo em um átomo de haleto e uma radical alquila C₁₋₄.

[0133] Em um aspecto da invenção, o catalisador de sítio único do grupo 4 terá a fórmula (L)_a(PI)_bM(X)_c, onde L é um ligante tipo ciclopentadienila definido como acima, o PI é uma fosfinimina, M é um metal de transição do grupo 4, preferencialmente Ti, Zr ou Hf, e cada X é independentemente um ligante ativável e "a" é 0 ou 1; "b" é 1 ou 2; a + b = 2; "c" é 1 ou 2 e a + b + c = valência do metal M.

[0134] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de sítio único é representado pela fórmula L(PI)MX₂, onde L é um ligante tipo ciclopentadienila, definido como acima, PI é um ligante fosfinimina, M é Ti, Zr ou Hf e cada X é um ligante ativável.

[0135] Os catalisadores de metalloceno contemplados para uso com a presente invenção podem ter de um a três ligantes tipo ciclopentadienila definidos como acima, contanto que os ligantes restantes sejam ligantes ativáveis. Para alguns exemplos não limitantes dos catalisadores metalloceno, consulte, por exemplo, a Patentes Norte-Americanas Nos. 4.808.561; 4.701.432; 4.937.301; 5.324.800; 5.633.394; 4.935.397; 6.002.033; e 6.489.413, que são incorporadas na presente invenção por referência.

[0136] Em um aspecto da invenção, os catalisadores metalloceno são representados pela fórmula:



[0138] onde M é um metal de transição do grupo 3 ou 4; cada X é independentemente um ligante ativável definido como acima, cada grupo L² é independentemente um ligante tipo ciclopentadienila adicionalmente descrito abaixo, e n é de 1 a 3. Preferencialmente, M é um metal de transição do grupo 4 com uma valência de 4.

[0139] O ligante L² tipo ciclopentadienila é um ligante que compreende um anel

carbônico com 5 membros com ligações deslocalizadas dentro do anel e ligado ao átomo de metal através de ligações η^5 . O anel de 5 membros pode ser não substituído, parcialmente substituído ou totalmente substituído com um ou mais substituintes.

[0140] Os ligantes L^2 tipo ciclopentadienila nos catalisadores metalloceno também incluem análogos heterocíclicos de um anel carbônico com 5 membros. Por exemplo, o anel L^2 pode tipicamente compreender átomos selecionados do grupo consistindo em átomos dos grupos 13 a 16, e mais particularmente, os átomos que compõem os ligantes L^2 são selecionados do grupo consistindo em carbono, nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro e alumínio, e combinações dos mesmos, em que o carbono compõe pelo menos 50% dos membros do anel.

[0141] Se mais de um ligante L^2 estiver presente em um metalloceno, então os ligantes representados por L^2 podem ser ligantes tipo ciclopentadienila iguais ou diferentes, qualquer um deles ou ambos podendo conter heteroátomos e qualquer um ou ambos podendo ser substituídos ou não substituídos. Em uma modalidade, L^2 é independentemente selecionado do grupo consistindo em ciclopentadienila, indenila, tetra-hidroindenila, fluorenila e derivados substituídos de cada um deles.

[0142] Exemplos não limitantes dos substituintes que podem estar presentes em L^2 incluem radicais de hidrogênio, halogênios, alquilas, alquenilas, alquinilas, cicloalquilas, arilas, acilas, aroílas, alcoxilas, arilóxis, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilas, ariloxicarbonilas, carbomoílas, alquil e dialquilcarbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e combinações dos mesmos. Exemplos não limitantes mais particulares dos substituintes alquila incluem metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, ciclopentila, ciclo-hexila, benzila, fenila, metilfenila e grupos terc-butilfenila e similares, incluindo todos os seus isômeros, por exemplo, butila terciária, isopropila e similares. Outros radicais possíveis incluem alquilas e arilas substituídas como, por exemplo, fluormetila, fluoroetila, difluoroetila, iodopropila, bromo-hexila, clorobenzila e

radicais organometaloides substituídos com hidrocarbila, incluindo trimetilsilila, trimetilgermila, metildietilsilila e similares; e radicais organometaloides substituídos com halocarbila, incluindo tris(trifluormetil)silila, metilbis(difluormetil)silila, bromometildimetilgermila e similares; e radicais boro dissustituídos, incluindo, por exemplo, dimetilboro; e radicais do grupo 15 dissustituídos incluindo dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfino, radicais do grupo 16 incluindo metóxi, etóxi, propóxi, fenóxi, metilsulfeto e etilsulfeto. Outros substituintes para L^2 incluem olefinas, tais como, mas sem se limitar, aos substituintes olefinicamente insaturados incluindo ligantes terminados em vinila, por exemplo, 3-butenila, 2-propenila, 5-hexenila e similares. Em uma modalidade, pelo menos dois substituintes em um L^2 , por exemplo, dois substituintes adjacentes, são unidos para formar uma estrutura em anel com de 3 a 30 átomos selecionados do grupo consistindo em carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo, silício, germânio, alumínio, boro e combinações dos mesmos. Da mesma forma, um substituinte como 1-butanila pode formar uma associação de ligação com o elemento M.

[0143] Dois ligantes L^2 podem ser ligados em ponte um ao outro por pelo menos um grupo de ligação por ponte, (A). Nesses "metalocenos ligados em ponte" (A) é quimicamente ligado a cada L^2 . Exemplos não limitantes do grupo de ligação por ponte (A) incluem grupos hidrocarbonetos divalentes contendo pelo menos um átomo do grupo 13 ao 16, tal como, mas sem se limitar, a pelo menos um de um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio e estanho, e combinações dos mesmos; sendo que o heteroátomo também pode ser alquila ou arila C1 a C12 substituída, para satisfazer a valência neutra. O grupo de ligação por ponte (A) também pode conter outras substituições, como alquila, arila, alcóxi, haleto, etc. Outros exemplos não limitantes do grupo de ligação por ponte (A) são representados por alquilenos C1 a C6, alquilenos C1 a C6 substituídos, oxigênio, enxofre, $R''^2 C=$, $R''^2 Si=$, $-Si(R''^2)_2 Si(R''^2)-$, $R''^2 Ge=$, $R''^2 P=$ (em que "=" representa duas

ligações químicas), onde R^m é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila, halocarbila substituída, organometaloide substituído com hidrocarbila, organometaloide substituído com halocarbila, boro dissustituído, átomos do grupo 15 dissustituídos, átomos do grupo 16 substituídos e radical halogênio; e em que dois ou mais R^m podem se ligar para formar um anel ou um sistema de anéis. Em uma modalidade, o catalisador metalloceno ligado em ponte tem dois grupos formadores de ponte (A) que unem dois ligantes L².

[0144] O catalisador de geometria restrita contemplado para uso com a presente invenção tem um ligante tipo ciclopentadienila, com L³ formando uma porção de ligação em ponte com um ligante heteroátomo. Tais compostos são bem conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, nas Patentes Norte-Americanas Nos. 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187; e 6.034.021, todas as quais sendo incorporadas por referência na presente invenção em suas totalidades. Os catalisadores de geometria restrita são convenientemente representados pela fórmula:



onde M é um metal de transição do grupo 3 ou 4, cada X é independentemente um ligante ativável definido como acima; L³ é um ligante tipo ciclopentadienila que compreende um anel carbônico com 5 membros com ligação deslocalizada dentro do anel e ligado ao átomo de metal através de ligações η^5 e que têm pelo menos um ponto de ligação com o Z; n é 1 ou 2, dependendo da valência do metal; Q é um ligante contendo heteroátomo ligado ao metal, e Z é um grupo de ligação por ponte ligado ao L³ e Q. Preferencialmente, M é um metal de transição do grupo 4.

[0145] O ligante L³ do tipo ciclopentadienila, que é ligado ao Z em uma posição, pode adicionalmente ser não substituído, parcialmente substituído ou totalmente substituído com um ou mais substituintes selecionados de halogênios; radicais hi-

drocarbila C1-10, nos quais os substituintes hidrocarbila são não substituídos ou adicionalmente substituídos com um átomo de halogênio e/ou um radical alquila C1-8; um radical alquila C1-8; um radical alcóxi C1-8; um radical arila ou arilóxi C6-10 no qual a arila ou arilóxi são não substituídos ou adicionalmente substituídos por um átomo de halogênio e/ou um radical alquila C1-8; um radical amido que é não substituído ou substituído por radicais alquila ou arila; um radical fosfido que é não substituído ou substituído por radicais alquila ou arila; um radical silila que é não substituído ou substituído por radicais alquila, alcóxi, arila ou por radicais arilóxi; e um radical germanila, que é não substituído ou substituído por radicais alquila, alcóxi, arila ou por radicais arilóxi. O ligante L^3 tipo ciclopentadienila também inclui indenila, fluorenila substituída ou não substituída, ou outros sistemas de anel fundido, que contêm um anel carbônico com 5 membros com ligação deslocalizada dentro do anel e ligado ao átomo de metal através de ligações η^5 .

[0146] O grupo de ligação por ponte Z é uma porção que compreende boro, ou um membro do grupo 14 da tabela periódica dos elementos e, opcionalmente, enxofre e oxigênio, com a porção possuindo até 40 átomos diferentes de hidrogênio e, opcionalmente, L^3 e Z juntos formam um sistema de anéis fundidos.

[0147] O grupo Q é um grupo ligante aniônico ou neutro ligado a Z e M, que compreende nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre e com até 40 átomos de hidrogênio e, opcionalmente, Q e Z juntos formam um sistema de anéis fundidos.

[0148] Em um aspecto da invenção, Q é $—O—$, $—S—$, $—NR^*—$, $—PR^*—$ ou um ligante doador de dois elétrons neutro selecionado do grupo consistindo em OR^* , SR^* , NR^*_2 e PR^*_2 , onde cada ocorrência de R^* é independentemente selecionada do grupo consistindo em hidrogênio, grupos alquila, arila, silila, alquila halogenada, arila halogenada com até 20 átomos diferentes de hidrogênio e misturas dos mesmos, ou dois ou mais grupos R^* formam Z, Q ou Z e Q formam um sistema de anéis fundidos.

[0149] Em um aspecto, Z é SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, GeR^*_2 , BR^* ou BR^*_2 , onde: cada ocorrência de R^* é independentemente selecionada do grupo consistindo em hidrogênio, grupos alquila, arila, silila, alquila halogenada e arila halogenada, com até 20 átomos diferentes de hidrogênio e misturas dos mesmos, ou dois ou mais grupos R^* de Z, Q ou Z e Q formam um sistema de anéis fundidos.

[0150] Em um aspecto da invenção, Q é um grupo amido ou fosfida substituído ou não substituído, preferencialmente um grupo substituído com um substituinte alquila C_{1-10} , arila $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ arila ou um grupo silila.

[0151] Outros catalisadores de sítio único que podem ser úteis no processo da presente invenção incluem catalisadores que compreendem fenoximina e ligantes intimamente relacionados semelhantes, como aqueles descritos nas Patentes Norte-Americanas Nos 6.309.997; 6.399.724; 6.770.723 e 6.593.266; e catalisadores compreendendo ligantes bidentados ou tridentados com um átomo do grupo 15, tais como aqueles descritos nas Patentes Norte-Americanas Nos. 6.274.684; 6.689.847; 6.583.083; 6.300.438; 6.417.304; 6.300.439; 6.271.325; 6.320.002; 6.303.719; e 6.103.657, contanto que o catalisador escolhido tenha uma sensibilidade diferenciada para o sequestrante (em termos de atividade) em relação ao catalisador de cromo inorgânico.

[0152] O catalisador de sítio único usado na presente invenção irá tipicamente requer ativação com um ou mais ativadores adequados. Ativadores do catalisador adequados são selecionados do grupo consistindo em alquilaluminóxanos, ativadores iônicos e compostos de borano eletrofilicos, com os alquilaluminóxanos e ativadores iônicos ser preferidos.

[0153] Os alquilaluminóxanos são compostos de alumínio complexos de fórmula:



onde cada R^{12} é independentemente selecionado do grupo consistindo em

radicais hidrocarbila C1-20 e m é de 3 a 50. Opcionalmente, um fenol impedido pode ser adicionado ao alquilaluminoxano para fornecer uma razão molar de Al³:fenol impedido de 2:1 a 5:1, quando o fenol impedido está presente.

[0154] Em um aspecto da invenção, o R¹² do alquilaluminoxano é um radical metila e m varia de 10 a 40. Em um aspecto da invenção, a razão molar de Al³:fenol impedido, se o mesmo estiver presente, varia de 3,25:1 a 4,50:1. Preferencialmente, o fenol é substituído na posição 2, 4 e 6 por um radical alquila C2-6. Desejavelmente, o fenol impedido é 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol.

[0155] Os alquilaluminoxanos são tipicamente usados em substancial excesso molar, em comparação com a quantidade do grupo catalisador de sítio único. As razões molares de Al³:metal de transição do catalisador de sítio único variam de 10:1 a 10.000:1, preferencialmente de cerca de 30:1 a 500:1.

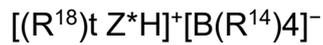
[0156] Os ativadores iônicos incluem ativadores que ativam o complexo organometálico pela protonólise de um ligante ativável apropriado, ou pela abstração eletrofílica de um ligante ativável apropriado. Embora o "ativador iônico" pode abstrair ou clivar um ou mais ligantes ativáveis para ionizar o centro catalisador em um "cátion", ele não se liga covalentemente com o catalisador, fornecendo, em vez disso, distância suficiente entre o central de metal catalisador e o ativador ionizante para permitir que uma olefina polimerizável entre no sítio ativo resultante.

[0157] Os ativadores iônicos utilizados na presente invenção são selecionados a partir dos compostos de fórmula:



em que B é um átomo de boro, R¹³ é um cátion aromático C₅₋₇ cíclico ou um cátion trifenilmetila, e cada R¹⁴ é independentemente selecionado do grupo consistindo em radicais fenila que são não substituídos ou substituídos com de 3 a 5 substituintes selecionados do grupo consistindo em um átomo de flúor, uma radical alcóxi ou alquila C1-4 que é não substituído ou substituído por um átomo de flúor; e um

radical silila de fórmula $-\text{Si}-(\text{R}^{15})_3$; em que cada R^{15} é independentemente selecionado do grupo consistindo em um átomo de hidrogênio e um radical alquila C1-4, e os compostos de fórmula:



em que B é um átomo de boro, H é um átomo de hidrogênio, Z^* é um átomo de nitrogênio ou um átomo de fósforo, t é 2 ou 3 e R^{18} é selecionado do grupo consistindo em radicais alquila C^{1-8} , um radical fenila que é não substituído ou substituído por até três radicais alquila C1-4 ou um R18, tomado juntamente com o átomo de nitrogênio podem formar um radical anilínio e R^{14} é como definido acima.

[0158] Ativadores iônicos específicos que podem ser usados na presente invenção incluem, mas não se limitam, ao: trietilamônio tetra(fenil)boro, tripropilamônio tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amônio tetra(fenil)boro, trimetilamônio tetra(p-tolil)boro, trimetilamônio tetra(o-tolil)boro, tributilamônio tetra(pentafluorfenil)boro, tripropilamônio tetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributilamônio tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamônio tetra(p-trifluormetilfenil)boro, tributilamônio tetra(pentafluorfenil)boro, tri(n-butil)amônio tetra(o-tolil)boro, N,N-dimetilanilínio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilínio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilínio tetra(fenil)n-butilboro, di-(isopropil)amônio tetra(pentafluorfenil)boro, diciclo-hexilamônio tetra(fenil)boro, trifenilfosfônio tetra(fenil)boro, tri(metilfenil)fosfônio tetra(fenil)boro, tri(dimetilfenil)fosfônio tetra(fenil)boro, tropílio tetraquispentafluorfenil borato, trifenilmetílio tetraquispentafluorfenil borato, tropílio feniltrispentafluorfenil borato, trifenilmetílio feniltrispentafluorfenil borato, benzeno (diazônio) feniltrispentafluorfenil borato, tropílio tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorfenil) borato, trifenilmetílio tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorfenil) borato, tropílio tetraquis (3,4,5-trifluorfenil) borato, benzeno (diazônio) tetraquis (3,4,5-trifluorfenil) borato, tropílio tetraquis (1,2,2-trifluoretenil) borato, trifenilmetílio tetraquis (1,2,2-trifluoretenil) borato, tropílio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorfenil) borato e trifenilmetílio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorfenil) borato.

[0159] Alguns ativadores iônicas prontamente comercialmente disponíveis incluem: N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorfenilborato; trifenilmetíliotetraquispentafluorfenilborato (tritolborato); e trispentafluorfenilborano.

[0160] Os ativadores iônicos também podem ter um ânion contendo pelo menos um grupo compreendendo um hidrogênio ativo ou, pelo menos, um dentre qualquer substituinte capaz de reagir com o suporte. Como resultado desses substituintes reativos, a porção aniônica desses ativadores iônicos pode se ligar ao suporte sob condições apropriadas. Um exemplo não limitador inclui ativadores iônicos com tris(pentafluorfenil)(4-hidroxifenil)borato como o ânion. Esses ativadores iônicos ligados são descritos de modo mais completo nas Patentes Norte-Americanas Nos. 5.834.393; 5.783.512; e 6.087.293.

[0161] Os compostos de borano eletrofílicos que podem ser utilizados na presente invenção incluem os compostos de fórmula:



[0162] Em que R^{14} é como definido acima.

[0163] Os ativadores iônicos ou compostos borano eletrofílicos podem ser usados em quantidades que fornecem uma razão molar do metal de transição do grupo 4 em relação ao boro que será de 1:1 a 1:6, preferencialmente de 1:1 a 1:2.

[0164] Opcionalmente, misturas de alquilaluminóxanos, ativadores iônicos e boranos eletrofílicos podem ser usadas como ativadores no segundo componente catalisador da presente invenção.

[0165] Em um aspecto preferencial da invenção, o catalisador de sítio único é suportado.

[0166] A presente invenção não se limita a qualquer procedimento particular para suportar o catalisador de sítio único. Processos para depositar um complexo catalisador de sítio único, bem como um ativador em um suporte são bem conhecidos na técnica (para alguns exemplos não limitadores dos métodos de suporte de catalisa-

dor consulte “Supported Catalysts” de James H. Clark e Duncan J. MacQuarrie, publicado online em 15 de novembro de 2002 na Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; MacQuarrie, publicado online em 15 de novembro de 2002 na Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Copyright © 2001 por John Wiley & Sons, Inc.; para alguns métodos não limitadores para suportar um catalisador de sítio único, consulte a Patente Norte-Americana No. 5.965.677). Por exemplo, o catalisador de sítio único pode ser adicionado por coprecipitação com o material de suporte. O ativador pode ser adicionado ao suporte antes e/ou após o catalisador de sítio único, ou juntamente com o catalisador de sítio único. Opcionalmente, o ativador pode ser adicionado a um catalisador de sítio único com suporte *in situ*, ou o catalisador de sítio único pode ser adicionado ao suporte *in situ* ou o catalisador de sítio único pode ser adicionado a um ativador com suporte *in situ*. O catalisador de sítio único pode ser suspenso ou dissolvido em um diluente ou solvente adequado e, em seguida, adicionado ao suporte. Solventes ou diluentes adequados incluem, mas não se limitam, aos hidrocarbonetos e óleo mineral. O catalisador de sítio único pode ser adicionado ao suporte sólido, sob a forma de um sólido, solução ou pasta fluida, seguido pela adição do ativador na forma sólida ou como uma solução ou pasta fluida. O catalisador de sítio único, ativador e o suporte podem ser misturados juntos na presença ou ausência de um solvente. Em uma modalidade, uma solução ou pasta fluida contendo um catalisador de sítio único e um ativador em um hidrocarboneto é adicionado a um suporte.

[0167] A quantidade do catalisador de sítio único adicionado ao suporte deve ser suficiente para obter entre 0,001 e 10%, ou entre 0,01% e 10%, em peso, do metal de transição do grupo 4, calculado como Ti, Zr, Hf metálico, ou o total dos mesmos combinados, com base no peso do suporte. Em outra modalidade, o catalisador de sítio único adicionado ao suporte deve ser suficiente para obter entre 0,01 e 3%, em peso, do metal de transição do grupo 4, calculado como Ti, Zr, Hf metálico, ou o total

dos mesmos combinados, com base no peso do suporte.

[0168] O cromo inorgânico e os catalisadores de sítio único podem ser suportados em um ou mais de qualquer material de suporte conhecido. Os suportes catalisadores são bem conhecidos na técnica e podem ser escolhidos de uma ampla variedade de materiais bem conhecidos, ou misturas dos mesmos. Por exemplo, os suportes catalisadores incluem óxidos inorgânicos, tais como, mas sem se limitar, a sílica gel; haletos de magnésio; zeólitos; minerais de argila em camadas; materiais de suporte aglomerados; e suportes de polímero, tais como, mas sem se limitar, aos suportes de polietileno, polipropileno, poliestireno ou poli(aminoestireno). Em alguns casos, um material de suporte também pode agir como um ativador do catalisador de polimerização, ou como um cocatalisador. Por exemplo, suportes que são ácidos de Lewis contêm funcionalidades aluminoxano, ou onde o suporte é capaz de realizar funções químicas similares, como um aluminoxano, são adequados para uso como um "suporte ativador".

[0169] Suportes preferenciais para uso na presente invenção são os óxidos inorgânicos e aglomerados de argilas ou minerais de argila com óxidos inorgânicos.

[0170] O óxido inorgânico pode ser qualquer óxido dos metais dos grupos 2, 3, 4, 11, 12, 13 e 14 da tabela periódica dos elementos. Óxidos inorgânicos preferenciais incluem sílica, SiO_2 ; fosfato de alumínio, AlPO_4 ; magnésia, MgO ; alumina, Al_2O_3 ; titânia, TiO_2 ; óxido de zinco, ZnO ; e zircônia, ZrO_2 , e similares ou misturas dos mesmos, com SiO_2 sendo mais preferido. Quando o óxido inorgânico é um suporte de sílica, ele irá conter não menos que 80% em peso de SiO_2 puro, com o restante sendo outros óxidos tais como, mas sem se limitar, aos óxidos de Zr, Zn, Mg, Ti, Mg e P.

[0171] Em geral, o suporte de óxido inorgânico irá conter grupos hidroxila de superfície ácida que irão reagir com um catalisador de polimerização. Antes de usar, o óxido inorgânico pode ser desidratado para remover a água e para reduzir a concen-

tração de grupos hidroxila na superfície. Por exemplo, o óxido inorgânico pode ser aquecido até uma temperatura de pelo menos 200 °C durante até 24 horas, tipicamente a uma temperatura de cerca de 500 °C até cerca de 800 °C, durante cerca de 2 a 20 horas, preferencialmente de 4 a 10 horas. O suporte resultante será isento de água adsorvida e deve ter um teor de hidroxila na superfície de cerca de 0,1 a 5 mmol/g de suporte, preferencialmente de 0,5 a 3 mmol/g.

[0172] Embora o aquecimento seja o meio preferencial de remoção dos grupos hidroxila da superfície presentes nos óxidos inorgânicos, tais como sílica, os grupos hidroxila também podem ser removidos por outros meios de remoção, como meios químicos. Por exemplo, uma proporção desejada de grupos OH pode reagir com um agente químico adequado, tal como com um composto de alumínio com hidroxila reativa (por exemplo, trietilalumínio) ou um composto silano.

[0173] Um suporte de sílica que é adequado para uso na presente invenção tem uma grande área superficial e é amorfo. A título de exemplo, sílicas úteis são comercialmente disponíveis sob a marca Sylopol® 958, 955 e 2408, disponíveis junto à Davison Catalysts, uma divisão da W. R. Grace and Company e ES-70W™, da Ineos Silica.

[0174] A argila ou mineral de argila (ou seja, os "silicatos em camadas") contemplados para uso na presente invenção pode ser amorfa ou cristalina e tem uma estrutura tridimensional que tem as suas ligações químicas mais fortes em apenas duas dimensões. Em geral, os minerais de argila pode ser compostos de silicatos em camada de espessura de escala nanométrica. Uma camada de silicato é compreendida de placas de silicato fundidas por alumina ou magnésia. O empilhamento das camadas de silicato fornece uma galeria de argila, que é representada por um espaçamento entre camadas regular entre as camadas de silicato. A galeria contém tipicamente cátions inorgânicos hidratados, cuja natureza é determinada pela fonte do mineral de argila. Cálcio, Ca^{2+} , sódio, Na^+ e potássio, K^+ , são comuns.

[0175] O mineral de argila não é especificamente definido, mas preferencialmente inclui qualquer silicato em camadas natural ou sintético com uma carga negativa menor que zero e que é capaz de formar um aglomerado com um óxido inorgânico, tal como sílica.

[0176] Exemplos não limitantes de minerais de argila, que são úteis na presente invenção, são, em geral, esmectitas, vermiculitas e micas; incluindo filossilicato, montmorilonita, hectorita, betonita, laponita, saponita, beidelita, stevensita, caulinita, halloisita e magadiita. Destes, a montmorilonita (MMT) é preferida.

[0177] Os cátions interlaminares encontrados na argila podem trocar íons com outros cátions. A capacidade de troca de cátions (CEC) de uma argila é uma medida dos cátions trocáveis presentes na argila ou a quantidade total de carga positiva que pode ser absorvida na argila. Ela pode ser medida em unidades SI, como a carga positiva (coulombs) absorvida pela argila por unidade de massa de argila. Ela também é convenientemente medida em miliequivalentes por grama de argila (meq/g) ou por 100 gramas de argila (meq/100 g). 96,5 coulombs por grama de capacidade de troca de cátions é igual a 1 miliequivalente por grama de capacidade de troca de cátions.

[0178] O termo "aglomerado", na presente invenção, refere-se a um suporte no qual partículas de um óxido inorgânico e um silicato em camadas ou argila são mantidas juntas por uma variedade de forças físico-químicas. Um aglomerado é diferente de uma simples "mistura de suporte", na qual dois tipos de material de suporte foram apenas agitados ou misturados entre si. Um "aglomerado", ou "suporte aglomerado" geralmente é composto de partículas de óxido inorgânico (ou seja, partículas primárias) e argila ou argila/partículas de óxido inorgânico (ou seja, partículas secundárias menores), onde as partículas de óxido inorgânico (ou seja, as partículas primárias) as partículas de argila ou argila/partículas de óxido inorgânico (ou seja, as partículas secundárias) se unem em alguns pontos de contato.

[0179] Os suportes aglomerados compreendendo um mineral de argila e um óxido inorgânico podem ser preparados utilizando várias técnicas bem conhecidas na arte, incluindo a peletização, extrusão, secagem ou precipitação, atomização, moldagem em grânulos em um tambor de revestimento giratório e similares. Uma técnica de nodulização também pode ser usada. Métodos para fazer suportes aglomerados que compreendem um mineral de argila e um óxido inorgânico incluem a atomização de uma pasta fluida de um mineral de argila e um óxido inorgânico. Métodos para fazer suportes aglomerados compreendendo um mineral de argila e um óxido inorgânico são divulgados nas Patentes Norte-Americanas Nos. 6.686.306; 6.399.535; 6.734.131; 6.559.090 e 6.958.375.

[0180] Para o catalisador de combinação, a razão molar do catalisador de cromo inorgânico para o catalisador de sítio único do grupo 4 não é especificamente definida, mas a razão molar Cr:metal do grupo 4 pode estar na faixa de 100:1 a 1:100. Em modalidades adicionais da invenção, a razão molar de Cr:metal do grupo 4 pode ser de 50:1 a 1:50, ou de 25:1 a 1:25, ou de 10:1 a 1:10, ou de 5:1 a 1:5, ou de 15:1 a 1:2 ou de 15:1 a 1:1.

[0181] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de combinação é um catalisador duplo. O catalisador de cromo inorgânico e o catalisador de sítio único do grupo 4, bem como um ou mais ativadores e cocatalisadores opcionais, podem ser co-mobilizados em um suporte usando qualquer método conhecido. Processos para depositar compostos de cromo e catalisadores de sítio único, bem como ativadores e cocatalisadores em um suporte são bem conhecidos na técnica (para alguns exemplos não limitadores dos métodos de suporte de catalisador, consulte "Supported Catalysts" de James H. Clark e Duncan J. MacQuarrie, publicado online em 15 de novembro de 2002 na Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, MacQuarrie Copyright © 2001 por John Wiley & Sons, Inc.; para alguns métodos não limitadores para suportar compostos de cromo, consulte as Patentes Norte-Americanas Nos.

6.982.304; 6.013.595; 6.734.131; 6.958.375; e a E.P. No. 640.625; para alguns métodos não limitantes para suportar um catalisador de sítio único, consulte a Patente Norte-Americana No. 5.965.677). Por exemplo, catalisadores, cocatalisadores e ativadores podem ser adicionados pela coprecipitação ou atomização com o material de suporte ou, alternativamente, por um método por via úmida incipiente (ou seja, impregnação por via úmida) ou um método semelhantes, utilizando solventes/diluentes de hidrocarboneto, ou outros solventes/diluentes apropriados.

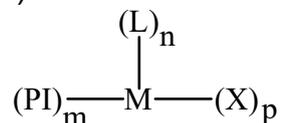
[0182] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de combinação é um catalisador duplo que compreende:

a) um catalisador de cromato de silila; e

b) um catalisador de sítio único do grupo 4;

cossuportado em um óxido inorgânico, em que o catalisador de sítio único do grupo 4 compreende:

i) um catalisador de fosfinimina com a fórmula:



em que M é um metal do grupo 4; PI é um ligante fosfinimina; L é um ligante tipo ciclopentadienila; X é um ligante ativável; m é 1 ou 2; n é 0 ou 1; e p é um número inteiro e a soma de m + n + p é igual ao estado de valência de M; e

ii) um ativador;

em que a razão molar de Cr em relação ao metal do grupo 4 varia de 5:95 a 95:5.

[0183] O catalisador de cromo inorgânico e o catalisador de sítio único do grupo 4, bem como os ativadores e cocatalisadores opcionais podem ser adicionados ao material de suporte em qualquer ordem. O sistema catalisador duplo pode ser preparado de forma gradual, em que os precursores catalisadores ou intermediários são isolados ou não.

[0184] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de cromo inorgânico e o co-

catalisador opcional são adicionados a um suporte antes da adição do catalisador de sítio único do grupo 4 e do ativador. O catalisador de sítio único do grupo 4 e o ativador podem ser adicionados simultaneamente ou em uma forma pré-misturada, ou eles podem ser adicionados separadamente e em qualquer ordem. O catalisador de sítio único do grupo 4 e o ativador também podem ser adicionados ao catalisador de cromo inorgânico com suporte *in situ* (ou seja, em um reator de polimerização ou na rota a um reator).

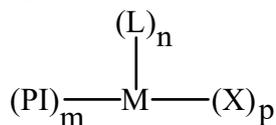
[0185] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de combinação é um catalisador duplo que é produzido por um método que compreende a seguinte sequência de etapas:

i) calcinar um óxido inorgânico selecionado do grupo consistindo em SiO₂, Al₂O₃, MgO, AlPO₄, TiO₂, ZrO₂ e misturas dos mesmos;

II) adicionar um cromato de silila ao óxido inorgânico;

III) adicionar um cocatalisador de organoalumínio ao óxido inorgânico;

iv) adicionar uma mistura que compreende um catalisador de sítio único do grupo 4 e um ativador ao óxido inorgânico; em que o catalisador de sítio único do grupo 4 tem a fórmula:



em que M é um metal do grupo 4; PI é um ligante fosfinimina; L é um ligante tipo ciclopentadienila; X é um ligante ativável; m é 1; n é 1; e p é um número inteiro, e a soma de m + n + p é igual ao estado de valência de M; e em que o ativador é selecionado do grupo consistindo em alquilaluminóxanos, ativadores iônicos e misturas dos mesmos.

[0186] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de combinação é um catalisador duplo que é produzido por um método que compreende a seguinte sequência de etapas:

i) calcinar um óxido inorgânico selecionado do grupo consistindo em SiO₂,

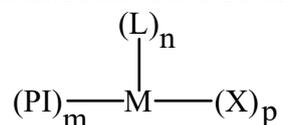
Al₂O₃, MgO, AlPO₄, TiO₂, ZrO₂ e misturas dos mesmos;

II) adicionar um cromato de silila ao óxido inorgânico;

III) adicionar um cocatalisador de organoalumínio ao óxido inorgânico;

iv) adicionar um ativador ao óxido inorgânico, em que o ativador é selecionado do grupo consistindo em alquilaluminóxanos, ativadores iônicos e misturas dos mesmos;

v) adicionar um catalisador de sítio único do grupo 4 ao óxido inorgânico; em que o catalisador de sítio único do grupo 4 tem a fórmula:



em que M é um metal do grupo 4; PI é um ligante fosfinimina; L é um ligante tipo ciclopentadienila; X é um ligante ativável; m é 1; n é 1; e p é um número inteiro e a soma de m + n + p é igual ao estado de valência de M.

[0187] Em uma modalidade preferencial da invenção, o catalisador de combinação irá fornecer uma composição de polímero que compreende um primeiro componente de polímero produzido por um catalisador de cromo inorgânico e um segundo componente de polímero produzido por um catalisador de sítio único do grupo 4. O primeiro e o segundo componentes de polímeros podem possuir pesos moleculares médios ponderados similares ou diferentes, e ter teores de comonômero similares ou diferentes.

[0188] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador de cromo inorgânico e o catalisador de sítio único do grupo 4 produzirão os componentes de polímeros com catalisador de crômio inorgânico e o catalisador de 4 único site grupo produzirá componentes de polímeros com diferentes concentrações do comonômero (ou seja, O primeiro e o segundo componentes de polímeros terão diferentes teores de comonômeros). A concentração de comonômero ou o "teor de comonômero" é normalmente relatado como % em mol ou % em peso. A % em mol ou a % em peso podem ser usadas na presente invenção para representar o teor de comonômero. O teor de

comonômero, em um copolímero de etileno/alfa-olefina ou componente copolímero pode ser obtido usando métodos FTIR ou métodos GPC-FTIR (para polímeros multi-componentes), tal como é bem conhecido pelas pessoas versadas na técnica. Por exemplo, uma medição FTIR, como a de acordo com a norma ASTM D6645-01, pode ser usada para obter a frequência de ramificações de cadeias curtas (SCB) de um copolímero de etileno/alfa-olefina em ramificações por 1000 carbonos, que podem ser, em seguida, convertidas em um número % em mol ou % em peso. O teor de comonômero também pode ser medido usando técnicas de RMN ^{13}C , conforme discutido em Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), p 285; Patente Norte-Americana No. 5.292.845 e em WO 2005/121239.

[0189] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador de cromo inorgânico produzirá um componente de polímero que tem um menor teor de comonômero em comparação com um componente de polímero produzido pelo catalisador de sítio único do grupo 4. Tais composições de polímero podem ser produzidas usando um catalisador dual ou misto, que compreende um catalisador de cromo inorgânico e um catalisador de sítio único do grupo 4 com pelo menos um ligante fosfinimina, tal como é descrito nos Pedidos de Patentes Norte-Americanas Nos. 20100190936A1 e 20100190937A1, que são incorporados na presente invenção por referência. Dependendo dos pesos moleculares médios ponderados relativos (M_w) dos componentes de polímeros feitos por cada um dos catalisadores de cromo inorgânico e de sítio único do grupo 4, um componente pode ser designado como um componente de alto peso molecular (HMW) ou um componente de baixo peso molecular (LMW).

[0190] Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador de cromo inorgânico e o catalisador de sítio único do grupo 4 produzirão os componentes de polímeros com um peso molecular ponderal médio (M_w) diferente (ou seja, o primeiro e o segundo componentes de polímeros terão diferentes pesos moleculares médios ponderados). As composições de polímero nas quais o catalisador de cromo inorgânico

e o catalisador de sítio único do grupo 4 produzem componentes de polímeros com pesos moleculares médios ponderados similares também fazem parte da presente invenção (ou seja, o polímero e o segundo componentes de polímeros têm pesos moleculares médios ponderados similares).

[0191] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de cromo inorgânico produz um componente de peso molecular relativamente mais baixo (LMW) ou de peso molecular relativamente mais alto (HMW) de uma composição de polietileno, enquanto que o catalisador de sítio único do grupo 4 produz um componente e peso molecular mais alto (HMW) ou de peso molecular mais baixo (LMW) de uma composição de polietileno correspondente.

[0192] O catalisador de cromo inorgânico ou o catalisador de sítio único do grupo 4 produz um componente de polímero de peso molecular relativamente mais alto ou mais baixo dependendo da concentração de hidrogênio. Se o catalisador de sítio único for mais sensível ao hidrogênio do que os catalisadores de cromo inorgânicos, que é geralmente (mas não necessariamente sempre) o caso, então, para determinadas combinações de catalisador, níveis suficientes de hidrogênio podem deslocar o peso molecular do componente de polímero feito pelo catalisador de sítio único até um valor inferior em relação ao peso molecular do componente de polímero feito pelo catalisador de cromo inorgânico.

[0193] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de cromo inorgânico produz o componente de baixo peso molecular (LMW) de uma composição de polímero, enquanto que o catalisador de sítio único produz o de alto peso molecular de uma composição de polímero. Para esclarecer, se o primeiro componente de polímero for feito utilizando o catalisador de cromo inorgânico, ele preferencialmente possuirá um peso molecular ponderal médio menor do que o peso molecular ponderal médio do segundo componente de polímero, se ele for feito usando um catalisador de sítio único.

[0194] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de cromo inorgânico produz o componente de alto peso molecular (HMW) de uma composição de polímero, enquanto que o catalisador de sítio único produz o componente de baixo peso molecular de uma composição de polímero. Para esclarecer, se o primeiro componente de polímero for feito utilizando o catalisador de cromo inorgânico, ele preferencialmente possuirá um peso molecular ponderal médio maior do que o peso molecular ponderal médio do segundo componente de polímero, se ele for feito usando um catalisador de sítio único.

[0195] O componente LMW do polímero feito com a presente invenção pode ter um peso molecular ponderal médio (Mw), conforme medido por cromatografia de permeação em gel (GPC), de 10.000 a 500.000 g/mol. Em outras modalidades da invenção, o componente LMW pode ter um Mw de 25.000 a 400.000, de 25.000 a 350.000, de 50.000 a 300.000 ou de 100.000 a 250.000. O componente HMW do polímero feito com a presente invenção pode ter um peso molecular ponderal médio (Mw), conforme medido por cromatografia de permeação em gel (GPC), de 50.000 a 750.000 g/mol. Em outras modalidades da invenção, o componente HMW pode ter um Mw de 100.000 a 750.000, de 125.000 a 500.000, de 125.000 para 425.000, de 150.000 a 400.000 ou de 175.000 a 350.000.

[0196] O componente da composição de polímero que surge a partir do catalisador de cromo inorgânico pode ter uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de cerca de 8 a cerca de 30.

[0197] O componente da composição de polímero produzido a partir do catalisador de sítio único pode ter uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de cerca de 1,5 a cerca de 6,0.

[0198] Em uma modalidade do processo de acordo com a presente invenção, o peso molecular ponderal médio do componente de alto peso molecular (Mw-HMW) tem um peso molecular médio que é menos de 200% maior do que o peso molecular

ponderal médio do componente de baixo peso molecular (Mw-LMW). Em outras modalidades da invenção, o Mw-HMW pode ser menos de 150% maior, menos de 100% maior, menos de 75% maior ou menos de 50% maior que o Mw-LMW.

[0199] Em uma modalidade da invenção, o primeiro componente de polímero, que é feito com um catalisador de cromo inorgânico, terá tanto um peso molecular ponderal médio mais baixo quanto um teor de comonômero menor em comparação ao segundo componente de polímero, produzido com um catalisador de sítio único. Tais composição de polímero pode ser feita usando um catalisador duplo ou misto, que compreende um catalisador de cromo inorgânico e um catalisador de sítio único, tal como é descrito nos Pedidos de Patentes Norte-Americanas Nos. 20100190936A1 e 20100190937A1, que são incorporados na presente invenção por referência. É bem conhecido na técnica que o teor de comonômero pode ser determinado usando técnicas de RMN ^{13}C , análise de ramificação por FTIR, métodos GPC-FTIR combinados ou por determinação da densidade da resina.

[0200] A composição de polietileno da presente invenção pode ser um copolímero de etileno com uma alfa olefina. Alfa olefinas adequadas são bem conhecidas na técnica e podem ser selecionadas de 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e similares, com o 1-hexeno sendo preferido.

[0201] A distribuição de peso molecular da composição de polímero total pode ser unimodal, ampla e unimodal, bimodal ou multimodal, e pode ou não pode incluir picos e ombros, podendo ou não mostrar picos que estão ou não completamente resolvidos quando a distribuição de peso molecular da composição de polímero é examinada por cromatografia de permeação em gel (GPC). A distribuição de peso molecular da composição de polímero feita durante o uso da presente invenção pode ou pode ter os picos de alto e baixo peso molecular resolvidos em um cromatógrafo GPC.

[0202] Na presente invenção, os componentes de polímeros individuais podem ser,

em si, unimodais, amplos e unimodais, bimodais ou multimodais, e podem ou não incluir picos e ombros, podendo ou não mostrar picos que estão completamente resolvidos ou não, quando a distribuição de peso molecular da composição de polímero é examinada por cromatografia de permeação em gel.

[0203] Em uma modalidade da invenção, a distribuição de peso molecular da composição de polímero é bimodal em todos os momentos, e as quantidades relativas dos modos (ou componentes) de alto e baixo peso molecular variam quando o nível de sequestrante é ajustado ou alterado.

[0204] Em uma modalidade da invenção, o catalisador de combinação e o processo da presente invenção produzem uma composição de polímero com distribuições de comonômero revertidas ou parcialmente revertidas. A frase "distribuição de comonômero invertida" ou "distribuição de comonômero parcialmente invertida" significa que os dados na deconvolução do GPC-FTIR (ou fracionamento por eluição com aumento de temperatura (TREF) (perfis) (tipicamente usando segmentos de distribuição de peso molecular com maior incorporação de comonômero do que em um ou mais segmentos de peso molecular mais baixos. Se a incorporação do comonômero elevar o peso molecular, a distribuição é descrita como "invertida". Onde a incorporação do comonômero aumenta com o aumento do peso molecular e, em seguida, declina, a distribuição do comonômero é descrita como "parcialmente invertida".

[0205] Nas modalidades da invenção, a composição de polímero terá uma densidade baixa, média ou alta (d em g/cc) e que geralmente se enquadra na faixa de 0,890 a 0,960 g/cc. Em uma modalidade particular da invenção, a composição de polímero terá uma alta densidade na faixa de 0,940 a 0,960 g/cc, preferencialmente de 0,947 a 0,955 g/cc, tornando-a adequada para uso em aplicações de tubos de alta densidade.

[0206] Em uma modalidade da invenção, a composição de polietileno é uma resina

de alta densidade, com uma densidade de 0,941 a 0,953 g/cc.

[0207] Em uma modalidade da invenção, o teor de comonômero na composição de polietileno estará na faixa de menos de 2,5 por cento em peso (% em peso), ou menos de 1% em peso.

[0208] Nas modalidades da invenção, o peso molecular ponderal médio (Mw) da composição de polietileno será de 150.000 a 500.000, preferencialmente de 200.000 a 350.000.

[0209] Nas modalidades da invenção, a distribuição de peso molecular, Mw/Mn, da composição de polietileno será de cerca de 8 a 45, de cerca de 12 a 35, de 12 a 30 ou de 12 a 25.

[0210] Em uma modalidade da invenção, a composição de polímero terá um alto índice de fusão de carga, I_{21} , na faixa de 1 a 100 g/10 min. Em outras modalidades da invenção, a composição de polímero terá um I_{21} na faixa de 1 a 50, de 1 a 20, de 1 a 15, de 1 a 10 ou de 3 a 10 g/10 min.

[0211] Nas modalidades da invenção, o alto índice de carga, I_{21} da composição de polietileno pode variar de cerca de 1 a cerca de 20 g/10min. Preferencialmente, o I_{21} estará no intervalo de cerca de 2 a cerca de 15 g/10 min.

[0212] Nas modalidades da invenção, o índice de fusão, I_2 , da composição de polietileno é menor que cerca de 1 g/10min, ou menor que cerca de 0,2 g/10 min.

[0213] Em uma modalidade da invenção, o índice de fusão, I_5 , para a composição de polietileno é menor que cerca de 1 g/10 min.

[0214] Nas modalidades da invenção, o índice de fusão, I_5 , para a composição de polietileno, é de 0,025 a 1 g/10min, de 0,05 a 0,75 g/10 min ou de 0,05 a 0,5 g/10 min.

[0215] Em uma modalidade da invenção, a razão do fluxo de material fundido (MFR) que é definida como o índice de fusão da carga alta, I_{21} , dividido pelo índice de fusão, será igual a pelo menos 15 para a composição de polímero. Em outras

modalidades da invenção, a razão do fluxo de material fundido (MFR) que é definida como o índice de fusão da carga alta, I_{21} , dividido pelo índice de fusão, I_5 , será de 15 a 50 ou de 15 a 45 da composição de polímero.

[0216] Em uma modalidade da invenção, a composição de polímero terá uma incorporação de comonômero invertida.

[0217] Em uma modalidade da invenção, a composição de polietileno é adequada para aplicação na fabricação de tubos. Em um aspecto da presente invenção, a composição de polietileno terá um valor PENT a 2,4 Mpa maior que 700 h. Em outro aspecto da invenção, a composição de polietileno terá um valor PENT a 300 Mpa maior que 700 h. Em outro aspecto da invenção, a composição de polietileno terá um valor PENT a 3,0 Mpa maior que 1000 h. Em ainda outro aspecto da invenção, a composição de polietileno terá um valor PENT a 3,0 Mpa maior que 2000 h. Em ainda outro aspecto da invenção, a composição de polietileno terá um valor PENT a 3,0 Mpa maior que 5000 h. Em ainda outro aspecto da invenção, a composição de polietileno terá um valor PENT a 3,0 Mpa maior que 10.000 h. Em ainda outro aspecto da invenção, a composição de polietileno terá um valor PENT a 3,0 Mpa maior que 15.000 h.

[0218] Nas modalidades da invenção, a resistência à fusão da composição de polietileno é maior que cerca de 20 cN, preferencialmente maior que cerca de 25 cN. Em outras modalidades da invenção, a composição de polímero terá uma resistência à fusão de 20 a 40 cN, de 20 a 35 cN ou de 25 a 40 cN.

[0219] Para controlar a razão do primeiro componente de polímero em relação ao segundo componente de polímero e, dessa forma, a composição de polímero feita com o processo da presente invenção, o processo de polimerização é realizado em um sistema reator na presença de um catalisador de combinação, um veneno de catalisador e um sequestrante.

[0220] Nas modalidades da invenção, a razão molar do sequestrante em relação

ao veneno de catalisador (ou seja, sequestrante:veneno) ou impureza varia de 0,01:1 a 10.000:1, incluindo intervalos mais restritos dentro dessa faixa.

[0221] A quantidade total de veneno de catalisador ou impurezas presentes em um reator não precisa ser conhecida, mas deve ser suficiente para afetar negativamente a atividade de pelo menos um componente catalisador do catalisador de combinação no sentido da polimerização da olefina.

[0222] A quantidade total de veneno de catalisador ou impurezas presentes em ou adicionadas a um reator não precisa ser especificada, mas a título de exemplo não limitador, ela deve ser suficiente para afetar negativamente a atividade de pelo menos um componente catalisador do catalisador de combinação no sentido da polimerização da olefina. Em uma modalidade da invenção, a quantidade total de veneno de catalisador estará na faixa de cerca de 0,001 ppm a cerca de 500 ppm molar (o termo "ppm molar" refere-se às partes por milhão em mols do veneno de catalisador como, por exemplo, o oxigênio, presente em uma zona de reator, com base no total de mols de gases presentes em uma zona de reator; alternativamente, o termo "ppm em volume" refere-se às partes por milhão no volume de um veneno de catalisador como, por exemplo, oxigênio, presente em uma zona de reator, com base no volume total dos gases presentes em uma zona de reator. Ppm molar e ppm em volume são equivalentes sob as condições de gás ideal assumidas.).

[0223] Em uma modalidade da invenção, a composição de polímero é feita em um sistema reator na presença de um catalisador de combinação, e de 0,001 a 500 ppm molar de um veneno de catalisador. Em outro aspecto da invenção, o processo é realizado na presença de 0,01 a 500 ppm molar de veneno de catalisador. Em outro aspecto da invenção, o processo é realizado na presença de 0,01 a 250 ppm molar de veneno de catalisador. Em outro aspecto da invenção, o processo é realizado na presença de 0,01 a 100 ppm molar de veneno de catalisador. Em outro aspecto da invenção, o processo é realizado na presença de 0,01 a 50 ppm molar de veneno de

catalisador. Em outro aspecto da invenção, o processo é realizado na presença de 0,01 a 25 ppm molar de veneno de catalisador. Em outro aspecto da invenção, o processo é realizado na presença de 0,01 a 10 ppm molar de veneno de catalisador. Em outro aspecto da invenção, o processo é realizado na presença de 0,01 a 5 ppm molar de veneno de catalisador.

[0224] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de veneno de catalisador ou impurezas presente em um reator é deliberadamente alterada por uma quantidade de 0,1 ppm a 100 ppm molar, incluindo todos os números dentro dessa faixa (onde ppm refere-se a partes por milhão em mols de veneno de catalisador como, por exemplo, o oxigênio presente em uma zona de reator, com base no total de mols de gases presentes em uma zona de reator).

[0225] A quantidade total de sequestrante presente em um reator não é especificada, mas a título de exemplo não limitante, ele deve ser suficiente para que um aumento no nível de sequestrante afete positivamente a atividade de pelo menos um componente catalisador do catalisador de combinação no sentido da polimerização da olefina, e onde uma diminuição na quantidade de sequestrante afeta negativamente a atividade de pelo menos um componente catalisador do catalisador de combinação no sentido da polimerização de olefina.

[0226] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante presente no reator pode estar na faixa de cerca de 0 ppm a cerca de 10.000 ppm (onde ppm representa partes por milhão em relação ao peso de polímero produzido).

[0227] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante presente em um reator é deliberadamente alterada por uma quantidade de 0,1 ppm a 10.000 ppm (onde ppm significa partes por milhão em relação ao peso de polímero produzido), incluindo todos os números dentro dessa faixa.

[0228] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante presente em um reator é aumentada por uma quantidade de 0,1 ppm a 10.000 ppm (onde

ppm significa partes por milhão em relação ao peso de polímero produzido), incluindo todos os números dentro dessa faixa.

[0229] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante presente em um reator é diminuída por uma quantidade de 0,1 ppm a 10.000 ppm (onde ppm significa partes por milhão em relação ao peso de polímero produzido), incluindo todos os números dentro dessa faixa.

[0230] A quantidade efetiva de sequestrante necessária para controlar a razão dos componentes de peso molecular alto:baixo pode depender principalmente da sensibilidade do catalisador de sítio único para os venenos de catalisador. Se o catalisador de sítio único tiver uma baixa sensibilidade para os venenos de catalisador, então quantidades menores do sequestrante podem ser necessárias para alterar a atividade do catalisador de sítio único. Por outro lado, um catalisador de sítio único que tem alta sensibilidade ao veneno de catalisador pode precisar de quantidades maiores de sequestrante para aumentar a sua atividade de polimerização.

[0231] Na presente invenção, a razão do primeiro componente de polímero em relação ao segundo componente de polímero pode ser representada como a razão da porcentagem em peso (% em peso), que se baseia no peso de cada componente em relação à soma dos pesos do primeiro e segundo componentes de polímeros, ou todo o peso da composição de polímero. As razões em peso para o primeiro e o segundo componentes de polímeros pode ser estimada por deconvolução de uma curva de GPC obtida para a composição de polímero. Métodos de deconvolução de polímero são bem conhecidos pelas pessoas versadas na técnica; consulte, por exemplo, *Computer Applications in Applied Polymer Science*, ACS Symposium Series, 1982, v197, Broyer, E. e Abbott, R., p 45-64. A distribuição mais provável de Flory é, geralmente, o método de escolha para representar a distribuição de peso molecular (MWD) dos polímeros ou dos componentes de polímeros. Polímeros ou componentes de polímeros com MWD largo podem ser representados pela soma de

várias distribuições de Flory. Geralmente, um procedimento de deconvolução pode exigir a otimização do parâmetro de distribuição de Flory usando uma minimização da função objetivo dos mínimos quadrados, onde a função dos mínimos quadrados é a diferença entre a distribuição do peso molecular da amostra obtida pela análise de GPC e a soma das distribuições de Flory. O processo de deconvolução pode ser adicionalmente melhorado usando conhecimento experimental sobre o sistema de catalisador, que pode ser usado para restringir ainda mais a solução da minimização da função objetivo. Uma vez que uma composição de polímero multicomponente tenha sido deconvoluída, a fração em peso do polímero produzido por cada catalisador em um catalisador de combinação pode ser estimada por integração das distribuições de peso molecular que representam aqueles componentes de polímeros feitos por cada catalisador no catalisador de combinação.

[0232] Na composição de polímero feita pelo processo da presente invenção, o primeiro componente de polímero representa de 99 a 1 por cento em peso da composição de polímero, e o segundo componente de polímero representa de 1 a 99 por cento em peso da composição de polímero com base no peso total da composição de polímero. Em outra modalidade da invenção, o primeiro componente de polímero representa de 95 a 25 por cento em peso da composição de polímero, e o segundo componente de polímero representa de 5 a 75 por cento em peso da composição de polímero. Em outra modalidade da invenção, o primeiro componente de polímero representa de 90 a 50 por cento em peso da composição de polímero, e o segundo componente de polímero representa de 10 a 50 por cento de peso da composição de polímero. Em ainda outra modalidade da invenção, o primeiro componente de polímero representa de 90 a 65 por cento em peso da composição de polímero, e o segundo componente de polímero representa de 10 a 35 por cento em peso da composição de polímero. Em ainda outra modalidade da invenção, o primeiro componente de polímero representa de 95 a 75 por cento em peso da composição de

polímero, e o segundo componente de polímero representa de 5 a 25 por cento em peso da composição de polímero. Em ainda outra modalidade da invenção, o primeiro componente de polímero representa de 95 a 80 por cento em peso da composição de polímero, e o segundo componente de polímero representa de 5 a 20 por cento em peso da composição de polímero. Em ainda outra modalidade da invenção, o primeiro componente de polímero representa de 99 a 80 por cento em peso da composição de polímero, e o segundo componente de polímero representa de 1 a 20 por cento em peso da composição de polímero. Em ainda outra modalidade da invenção, o primeiro componente de polímero representa de 95 a 85 por cento em peso da composição de polímero, e o segundo componente de polímero representa de 5 a 15 por cento em peso da composição de polímero.

[0233] Em um aspecto da invenção, a alteração do nível de sequestrante em uma zona de polimerização na presença de um veneno de catalisador irá alterar a porcentagem em peso do primeiro ou segundo componentes de polímeros na composição de polímero em pelo menos 0,5%. Em aspectos adicionais da invenção, a alteração do nível de um sequestrante em uma zona de polimerização na presença de um veneno de catalisador irá mudar a porcentagem em peso do primeiro e segundo componentes de polímeros na composição de polímero em pelo menos 1%, pelo menos 5%, pelo menos 10%, pelo menos 20% ou pelo menos 25%.

[0234] Uma modalidade da invenção é um processo contínuo para copolimerizar o etileno e um comonômero usando um catalisador duplo para fornecer uma composição de polímero que compreende um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, em que o processo contínuo compreende: controlar a razão do primeiro componente de polímero em relação ao segundo componente de polímero executando o processo na presença de entre 0,01 e 500 ppm molar de veneno de catalisador; em que a redução do nível de sequestrante em ppm (onde aqui, em relação ao sequestrante, "ppm" refere-se ao peso do sequestrante em rela-

ção ao peso do polímero produzido) de um primeiro nível mais alto para um segundo nível mais baixo aumenta a razão de um primeiro componente de polímero para um segundo componente de polímero, e a elevação do nível do sequestrante, em ppm, de um primeiro nível mais baixo para um segundo nível mais alto diminui a razão do primeiro componente de polímero para o segundo componente de polímero; desde que o catalisador duplo compreenda: um catalisador de cromo inorgânico, um catalisador de sítio único do grupo 4, um ou mais ativadores de catalisador e um suporte; e onde o catalisador de cromo inorgânico fornece o primeiro componente de polímero e o catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o segundo componente de polímero.

[0235] Uma modalidade da invenção é um processo contínuo para copolimerizar o etileno e um comonômero usando um catalisador duplo para fornecer uma composição de polímero que compreende um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, em que o processo contínuo compreende: controlar a razão do primeiro componente de polímero em relação ao segundo componente de polímero executando o processo na presença de entre 0,01 e 500 ppm molar de veneno de catalisador; em que a redução do nível de sequestrante em ppm por pelo menos 5 ppm (onde aqui, em relação ao sequestrante, "ppm" refere-se ao peso do sequestrante em relação ao peso do polímero produzido) aumenta a razão de um primeiro componente de polímero para um segundo componente de polímero, e a elevação do nível do sequestrante, em ppm, por pelo menos 5 ppm, diminui a razão do primeiro componente de polímero para o segundo componente de polímero; desde que o catalisador duplo compreenda: um catalisador de cromo inorgânico, um catalisador de sítio único do grupo 4, um ou mais ativadores de catalisador e um suporte; e onde o catalisador de cromo inorgânico fornece o primeiro componente de polímero e o catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o segundo componente de polímero.

[0236] Uma modalidade da invenção é um processo contínuo para copolimerizar o etileno e um comonômero usando um catalisador duplo para fornecer uma composição de polímero que compreende um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, em que o processo contínuo compreende: controlar a razão do primeiro componente de polímero em relação ao segundo componente de polímero executando o processo na presença de entre 0,01 e 500 ppm molar de veneno de catalisador; em que a redução do nível de sequestrante em ppm por pelo menos 10 ppm (onde aqui, em relação ao sequestrante, "ppm" refere-se ao peso do sequestrante em relação ao peso do polímero produzido) aumenta a razão de um primeiro componente de polímero para um segundo componente de polímero, e a elevação do nível do sequestrante, em ppm, por pelo menos 10 ppm, diminui a razão do primeiro componente de polímero para o segundo componente de polímero; desde que o catalisador duplo compreenda: um catalisador de cromo inorgânico, um catalisador de sítio único do grupo 4, um ou mais ativadores de catalisador e um suporte; e onde o catalisador de cromo inorgânico fornece o primeiro componente de polímero e o catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o segundo componente de polímero.

[0237] Uma modalidade da invenção é um processo contínuo para copolimerizar o etileno e um comonômero usando um catalisador duplo para fornecer uma composição de polímero que compreende um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, em que o processo contínuo compreende: controlar a razão do primeiro componente de polímero em relação ao segundo componente de polímero executando o processo na presença de entre 0,01 e 500 ppm molar de veneno de catalisador; em que a redução do nível de sequestrante em ppm por pelo menos 25 ppm (onde aqui, em relação ao sequestrante, "ppm" refere-se ao peso do sequestrante em relação ao peso do polímero produzido) aumenta a razão de um primeiro componente de polímero para um segundo componente de polímero, e a

elevação do nível do sequestrante, em ppm, por pelo menos 25 ppm, diminui a razão do primeiro componente de polímero para o segundo componente de polímero; desde que o catalisador duplo compreenda: um catalisador de cromo inorgânico, um catalisador de sítio único do grupo 4, um ou mais ativadores de catalisador e um suporte; e onde o catalisador de cromo inorgânico fornece o primeiro componente de polímero e o catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o segundo componente de polímero.

[0238] Uma modalidade da invenção é um processo contínuo para copolimerizar o etileno e um comonômero usando um catalisador duplo para fornecer uma composição de polímero que compreende um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, em que o processo contínuo compreende: controlar a razão do primeiro componente de polímero em relação ao segundo componente de polímero executando o processo na presença de entre 0,01 e 500 ppm molar de veneno de catalisador; em que a redução do nível de sequestrante em ppm por pelo menos 100 ppm (onde aqui, em relação ao sequestrante, "ppm" refere-se ao peso do sequestrante em relação ao peso do polímero produzido) aumenta a razão de um primeiro componente de polímero para um segundo componente de polímero, e a elevação do nível do sequestrante, em ppm, por pelo menos 100 ppm, diminui a razão do primeiro componente de polímero para o segundo componente de polímero; desde que o catalisador duplo compreenda: um catalisador de cromo inorgânico, um catalisador de sítio único do grupo 4, um ou mais ativadores de catalisador e um suporte; e onde o catalisador de cromo inorgânico fornece o primeiro componente de polímero e o catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o segundo componente de polímero.

[0239] O processo da presente invenção pode ser um processo de polimerização em lote ou um processo de polimerização contínuo, ambos sendo bem compreendidos pelas pessoas versadas na técnica.

[0240] Tipicamente, um processo de polimerização em lote envolverá a adição de um catalisador de combinação, monômero e comonômero, bem como de quaisquer diluentes ou outros reagentes, tais como os sequestrantes, de uma vez a um reator de polimerização. A reação de polimerização é tipicamente iniciada por injeção do catalisador de combinação no reator na presença dos monômeros polimerizáveis. Em um processo em lote, o polímero é geralmente isolado após a reação ser suprimida com um agente de supressão adequado. Ao utilizar um processo em lote para a presente invenção, o sequestrante pode ser adicionado uma vez, antes ou depois de a reação de polimerização iniciar. O sequestrante também pode ser adicionado várias vezes para obter uma concentração desejada no reator.

[0241] Em uma modalidade da invenção, o processo é um processo de polimerização contínuo. Tipicamente, um processo de polimerização contínuo envolverá a alimentação contínua do catalisador, monômero, diluentes, sequestrantes e similares para produzir, continuamente, o polímero. Em uma modalidade da presente invenção, o sequestrante é continuamente alimentado a um reator de polimerização contínua ou zona reacional ao monômero, comonômeros opcionais e um catalisador de combinação. Em um processo contínuo, a razão de sequestrante para o catalisador de combinação que está sendo alimentado ao reator pode aumentar ou diminuir. Alternativamente, o fluxo de catalisador de combinação para o reator pode ser mantido aproximadamente constante, enquanto que a razão do sequestrante para alguns outros parâmetros do processo (como, por exemplo, a taxa de produção de polímero) é aumentada ou diminuída. De qualquer forma, a razão de sequestrante para o catalisador de combinação presente no reator é modificada. O polímero é removido do reator de forma contínua ou periódica. Processos em reator contínuo são bem conhecidos pelas pessoas versadas na técnica e incluem processos em fase de solução, de pasta fluida e de gás.

[0242] Em uma modalidade, a presente invenção utiliza um processo em fase de

pasta fluida ou um processo em fase gasosa, especialmente um processo em fase gasosa contínuo.

[0243] Em uma modalidade, a presente invenção utiliza um processo em fase gasosa, especialmente um processo em fase gasosa contínuo realizado em um único reator de fase gasosa.

[0244] Na presente invenção, a quantidade de sequestrante presente pode ser predeterminada ou modificada *in situ*.

[0245] Para um processo contínuo no qual o catalisador de combinação é continuamente adicionado a um sistema reator, o sequestrante pode ser continuamente adicionado em quantidades constantes ou variadas, ou ele pode ser intermitentemente adicionado em quantidades constantes ou variadas.

[0246] Em uma modalidade da invenção, o nível de sequestrante é alterado durante o processo de polimerização (ou seja, ele é alterado *in situ*) para alterar a composição de polímero. Em outra modalidade da invenção, o nível de sequestrante usado na presença do catalisador de combinação é determinado antes ou após a polimerização ser iniciada ou finalizada, respectivamente. Em outra modalidade da invenção, o sequestrante está presente durante a inativação do catalisador ou as transições do catalisador.

[0247] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante será aumentada para aumentar a atividade do catalisador de sítio único, que diminui correspondentemente a quantidade relativa do componente de baixo peso molecular na composição de polímero. Em outra modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante diminui até reduzir a atividade do catalisador de sítio único, o que correspondentemente diminui a quantidade relativa do componente de alto peso molecular na composição de polímero.

[0248] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante será aumentada para aumentar a atividade do catalisador de sítio único, que aumenta cor-

respondentemente a quantidade relativa do componente de baixo peso molecular na composição de polímero. Em outra modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante diminuirá para reduzir a atividade do catalisador de sítio único, que aumenta proporcionalmente a quantidade relativa do componente de alto peso molecular na composição de polímero.

[0249] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante será aumentada para aumentar a atividade do catalisador de sítio único, que aumenta correspondentemente a quantidade relativa de um componente de polímero que tem um teor de comonômero relativamente mais alto na composição de polímero. Em outra modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante diminuirá para reduzir a atividade do catalisador de sítio único, que diminui proporcionalmente a quantidade relativa de um componente de polímero com um teor de comonômero relativamente mais alto na composição de polímero.

[0250] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante será aumentada para aumentar a atividade do catalisador de sítio único, que aumenta correspondentemente a quantidade relativa de um componente de polímero que tem um peso molecular relativamente mais alto e o teor de comonômero na composição de polímero. Em outra modalidade da invenção, a quantidade de sequestrante diminuirá para reduzir a atividade do catalisador de sítio único, que diminui proporcionalmente a quantidade relativa de um componente de polímero com um peso molecular relativamente mais alto e o teor de comonômero na composição de polímero.

[0251] Em uma modalidade da invenção, o processo é um processo de polimerização contínuo, e a quantidade de sequestrante presente em relação à quantidade do catalisador de combinação presente pode aumentar ou diminuir ao longo do tempo. O nível de sequestrante presente em relação à quantidade de catalisador de combinação presente é ajustado mediante o controle da taxa de alimentação do sequestrante e da taxa de alimentação do catalisador de combinação a um reator contínuo

ou zona de polimerização. Mais especificamente, a taxa de alimentação do sequestrante em relação ao catalisador de combinação, ou em relação a alguns outros parâmetros de processo, é ajustada. Para um processo de polimerização contínua, o catalisador de combinação e o sequestrante são alimentados a uma zona de reator de forma contínua. Preferencialmente, eles são alimentados separadamente. As taxas de alimentação do catalisador de combinação e do sequestrante podem ser monitoradas e ajustadas. Por exemplo, a taxa de alimentação do catalisador de combinação pode ser mantida aproximadamente constante, enquanto que a taxa de alimentação do sequestrante é aumentada ou diminuída. A zona de polimerização da presente invenção pode representar um único reator, ou a zona reacional pode representar um reator que faz parte de um sistema reator maior, que inclui ainda zonas de polimerização e reatores adicionais.

[0252] O uso do sequestrante, conforme descrito na presente invenção, pode ser usado para manter um produto de polímero consistente, ou ele pode ser usado para obter uma composição de polímero desejada por "ajuste fino" de um catalisador dual, com uma razão fixa dos catalisadores cromo inorgânico e de sítio único, de modo que as quantidades desejadas dos componentes de alto e baixo peso molecular são formadas.

[0253] Será notado pelas pessoas versadas na técnica que a alteração da razão dos componentes de alto:baixo peso molecular na composição de polímero, pelo uso do sequestrante, proporciona um meio para controlar ou ajustar o alto índice de fusão de carga I_{21} da composição de polímero. Se o I_{21} do polímero sendo produzido não for alvo, então as quantidades de sequestrante presente podem ser aumentadas ou diminuídas para alterar o I_{21} adequadamente. Para processos nos quais o catalisador de sítio único do grupo 4 produz um componente de polímero com peso molecular maior do que o catalisador de cromo inorgânico, e quando I_{21} é menor do que o desejado, uma diminuição na quantidade de sequestrante presente aumentará o I_{21}

(ou seja, Por redução da % em peso do componente HMW); alternativamente, se o I_{21} da composição de polímero for maior do que o desejado, um aumento na quantidade de sequestrante presente irá diminuir o I_{21} (ou seja, Pelo aumento da % em peso do componente HMW). Se o catalisador de cromo inorgânico produzir um componente de polímero com um peso molecular maior que o do catalisador de sítio único, então as condições acima serão revertidas.

[0254] Em uma modalidade da invenção, o processo da presente invenção pode ser usado para compensar as flutuações nas condições de polimerização (por exemplo, na concentração de hidrogênio, temperatura, pressão, concentração de comonômero, nível de impurezas, etc.) que podem em si mudar o I_{21} da composição de polímero, a fim de produzir as composições de polímero com características de desempenho constantes. Preferencialmente, a presença do sequestrante afetará a razão do primeiro para o segundo componentes de polímeros sem afetar o desempenho do peso molecular de cada espécie de catalisador de um catalisador duplo.

[0255] A presente invenção pode ser realizada da seguinte maneira: a composição de polímero é amostrada e analisada usando métodos reológicos (por exemplo, medições do índice de fusão, etc.) que são bem conhecidas na técnica; se a composição de polímero não ter as propriedades reológicas desejadas, a taxa de alimentação do catalisador de combinação em relação ao sequestrante é ajustada para alterar a razão do primeiro e do segundo componentes de polímeros (tal como, por exemplo, os componentes de peso molecular alto:baixo); a composição de polímero é novamente amostrada e analisada usando os métodos reológicos para determinar se a composição de polímero tem as propriedades almejadas, e em caso negativo, se a sequência de ajuste e teste é repetida até que as propriedades desejadas sejam alcançadas.

[0256] Outros métodos não reológicos bem conhecidos na técnica, como DSC (calorimetria diferencial de varredura), TREF (fracionamento por eluição com aumento

de temperatura), GPC (cromatografia de permeação em gel), GPC-TREF, GPC-FTIR (cromatografia de permeação em gel com detecção por infravermelho com transformada de Fourier) etc., também podem ser usados para determinar se a composição de polímero tem as propriedades desejadas ou almejadas.

[0257] Em uma modalidade da invenção, o controle das quantidades relativas do primeiro e do segundo componentes de polímeros de acordo com a presente invenção também pode fazer parte de um protocolo de regulação da composição de polímero mais complexo. Por meio de um exemplo não limitador, o controle da razão dos componentes de alto peso molecular em relação aos componentes de baixo peso molecular realizando a polimerização na presença de um catalisador duplo, um veneno de catalisador e um sequestrante pode adicionalmente compreender o seguinte: i) medir a razão do primeiro para o segundo componentes de polímeros na composição de polímero ou medir o índice de fusão de carga alto I_{21} da composição de polímero, ii) calcular a quantidade de sequestrante necessária para alcançar uma razão prescrita do primeiro para o segundo componentes de polímeros ou o índice de fusão de carga alto da composição de polímero, e iii) aumentar ou diminuir a quantidade de sequestrante presente para produzir uma composição de polímero com o índice de fusão de carga alto I_{21} desejado.

[0258] Em uma modalidade da invenção, o nível de sequestrante aumenta de uma quantidade suficiente para diminuir o índice de fusão de carga alto I_{21} da composição de polímero em pelo menos 0,1%. Em uma modalidade da invenção, o nível de sequestrante diminui de uma quantidade suficiente para aumentar o índice de fusão de carga alto I_{21} da composição de polímero em pelo menos 0,1%.

[0259] Monômeros adequados que podem ser polimerizados usando o processo da presente invenção são etileno, para a homopolimerização do etileno ou etileno e uma ou mais alfa olefinas (também chamadas de "comonômeros") para realizar a copolimerização do etileno. A copolimerização do etileno é preferencial. As alfa olefi-

nas incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno ou outras alfa olefinas C₂-C₁₀ ramificadas, como 4-metil-1-penteno, dienos conjugados e não conjugados, como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno ou 1,7-octadieno, ou compostos vinilaromáticos, como estireno ou estireno substituído. Outras alfa olefinas incluem aquelas em que a ligação dupla é parte de uma estrutura cíclica que pode compreender um ou mais sistemas de anel. São exemplos o ciclopenteno, norborneno, tetraciclododeceno ou metilnorborneno, ou dienos como 5-etilideno-2-norborneno, norbornadieno ou etilnorbornadieno. Em uma modalidade preferencial da invenção, o etileno é copolimerizado com propeno, 1-buteno, 1-hexeno e/ou 1-octeno.

[0260] O método da invenção de polimerização de olefinas inventivo método de polimerização de olefinas pode ocorrer em temperaturas na faixa de 0 a 250 °C, preferencialmente de 25 a 150 °C, e particularmente de preferência de 40 a 130 °C, e sob pressões de 0,05 a 10 MPa, particularmente de preferência de 0,3 a 4 MPa, utilizando todos os processos de polimerização industrialmente conhecidos como processos em solução, em pasta fluida ou em fase gasosa. Preferencialmente, a invenção é realizada em fase gasosa ou em fase de pasta fluida. Opcionalmente, um catalisador de combinação (por exemplo, um catalisador duplo) também pode ser submetido a uma pré-polimerização antes de usar em um processo de fase gasosa ou de fase em pasta fluida. A pré-polimerização pode ser realizada na fase gasosa, em suspensão ou no monômero (a granel) e pode ser realizada continuamente em uma unidade de pré-polimerização instalada a montante do reator de polimerização ou em uma unidade de pré-polimerização descontínua independente da operação do reator.

[0261] A polimerização em pasta fluida é bem conhecida na técnica. A polimerização é realizada em um diluente inerte, no qual o polímero resultante não é solúvel. Os monômeros podem ser solúveis no diluente. O diluente é tipicamente um composto hidrocarbila, como um hidrocarboneto C₅₋₁₂, que pode ser não substituído ou

substituído por um radical alquila C₁₋₄. Alguns diluentes potenciais incluem pentano, hexano, heptano, octano, isobuteno, ciclo-hexano e metilciclo-hexano. O diluente pode ser nafta hidrogenada. O diluente também pode ser um hidrocarboneto aromático C₈₋₁₂, tal como aquele vendido junto à Exxon Chemical Company, sob a marca ISOPAR® E. Tipicamente, os monômeros são dispersos ou dissolvidos no diluente. A reação de polimerização ocorre em temperaturas de cerca de 20 °C a cerca de 120 °C, preferencialmente de cerca de 40 °C a 100 °C. A pressão no reator pode variar de cerca de 15 psi a cerca de 4.500 psi, e preferencialmente de cerca de 100 a 1.500 psi. Os reatores podem ser reatores de tanque ou em "alça", com uma perna de decantação para remover o polímero produto. O teor de sólidos da suspensão geralmente se encontra na faixa de 10 a 80%. A polimerização pode ser realizada em lote, por exemplo, em autoclaves de agitação, ou continuamente, por exemplo, em reatores de tubo, preferencialmente em reatores de alça.

[0262] Na polimerização em fase gasosa, as pressões podem estar na faixa de 25 a 1000 psi, preferencialmente de 50 a 500 psi e mais preferencialmente de 100 a 450 psi, e as temperaturas estarão na faixa de 30 a 130 °C, preferencialmente de 65 a 115 °C. Reatores de fase gasosa de agitação ou, preferencialmente, de leito fluidizado podem ser usados. Na polimerização de leito fluidizado em fase gasosa das olefinas, a polimerização é realizada em um reator de leito fluidizado, em que um leito de partículas de polímero é mantido em um estado fluidizado por meio de um fluxo de gás ascendente, que compreende o monômero reacional gasoso. A polimerização das olefinas em um reator de leito agitado difere da polimerização em um reator de leito fluidizado com gás pela ação de um agitador mecânico dentro da zona reacional que contribui para a fluidização do leito. A polimerização em fase gasosa pode ser realizada no modo seco, no modo condensado ou no modo supercondensado, todos os quais sendo bem conhecidos na técnica. A polimerização ocorre na presença de um gás não polimerizável, que pode ser inerte ou pode ser um alcano,

ou uma mistura dos mesmos, e tipicamente hidrogênio. Para uma descrição detalhada dos processos de polimerização em leito fluidizado de fase gasosa, consulte as Patentes Norte-Americanas Nos. 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.352.749 e 5.405.922.

[0263] Também é possível usar um reator com múltiplas zonas ou um sistema com múltiplos reatores, em que pelo menos duas zonas de polimerização ou reatores estão conectados entre si e o polímero é passado, alternadamente, várias vezes através dessas zonas ou reatores, e onde cada zona ou reator pode ter diferentes condições de polimerização.

[0264] Tais sistemas com várias zonas ou vários reatores incluem múltiplos reatores de pasta fluida, a mistura dos reatores de fase gasosa e de pasta fluida ou múltiplos reatores de fase gasosa em série ou em paralelo. Para obter exemplos de tais reatores, consulte WO 97/04015 e WO 00/02929. Entretanto, na modalidade preferencial da invenção, o processo de polimerização é realizado em um único reator. O produto é removido do reator por meios convencionais e separado do diluente e/ou dos monômeros residuais antes do tratamento adicional.

[0265] Na presente invenção, o sistema catalisador de combinação pode ser alimentado a um reator de polimerização de várias maneiras. Por exemplo, os componentes do catalisador de combinação podem ser alimentados ao o reator usando um ou mais alimentadores de catalisador. O catalisador de combinação ou os componentes do catalisador de combinação com suporte podem ser alimentados a um reator através de um alimentador de catalisador seco ou como uma pasta fluida em um hidrocarboneto ou outro líquido inerte viscoso adequado, tal como, mas sem se limitar, ao óleo mineral. A pasta fluida de catalisador pode ser alimentada no reator usando qualquer sistema de distribuição de líquido adequado, tal como, mas sem se limitar, a uma bomba de seringa de alta pressão ou outro dispositivo de deslocamento.

[0266] Na presente invenção, o sequestrante ou o sequestrante com suporte pode ser alimentado a um reator de polimerização de várias maneiras. Por exemplo, um sequestrante pode ser alimentado diretamente ao reator como uma alimentação separada ou combinado com outro fluxo de alimentação. Por exemplo, um sequestrante com suporte pode ser alimentado a um reator através de um alimentador de catalisador seco ou como uma pasta fluida em um hidrocarboneto ou outro líquido inerte viscoso adequado, tal como, mas sem se limitar, ao óleo mineral. Um sequestrante com suporte pode ser alimentado no reator usando qualquer sistema de distribuição de líquido adequado, tal como, mas sem se limitar, a uma bomba de seringa de alta pressão ou outro dispositivo de deslocamento.

EXEMPLOS

[0267] Considerações gerais: Os índices de fusão I_2 , I_5 e I_{21} para as composições de polietileno foram medidos de acordo com a norma ASTM D1238 (quando realizado a 190 °C, usando um peso de 2,16 Kg, 5,48 Kg e 21 Kg, respectivamente). A densidade da composição de polietileno (g/cc) foi medida de acordo com a norma ASTM D792. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n) e as médias de número e de peso molecular em g/mol (M_n , M_w , M_z) das resinas foram determinadas utilizando cromatografia de permeação em gel (GPC) em alta temperatura, de acordo com a norma ASTM D6474: “Standard Test Method for Determining Molecular Weight Distribution and Molecular Weight Averages of Polyolefins”. O sistema foi calibrado usando os 17 padrões de poliestireno ($M_w/M_n < 1,1$) na faixa de M_w de 5×10^3 a 8×10^6 , e 2 padrões de hidrocarboneto C40 e C20. As condições operacionais estão listadas abaixo:

| | |
|------------------------|--|
| Instrumento de GPC: | Polymer Laboratories® 220 equipado com um detector de índice de refração |
| Software: | Gerenciador de Dados Viscotek® DM com o software PL Cirrus® |

| | |
|--------------------------|---|
| Colunas: | 4 da série Shodex® HT-800/S com estireno-divinilbenzeno reticulado com tamanhos de poros iguais a 10^3 Å, 10^4 Å, 10^5 Å e 10^6 Å |
| Fase móvel: | 1,2,4-triclorobenzeno |
| Temperatura: | 140 °C. |
| Vazão: | 1,0 mL/min |
| Preparação da amostra: | As amostras foram dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno por aquecimento em uma roda giratória durante quatro horas a 150 °C. |
| Filtração da amostra: | Ausente |
| Concentração da amostra: | 0,1% (p/v) |

[0268] A frequência de ramificação das amostras de copolímero (ou seja, a ramificação da cadeia curta, SCB, por 1000 carbonos) e o teor de comonômero C_6 (em % em peso ou % em mol) foi determinado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de acordo com o método ASTM D6645-01. Um espectrofotômetro IV Thermo-Nicolet 750 Magna equipado com o software OMNIC, versão 7.2a, foi usado para as medições.

[0269] PENT é uma abreviação do *Pennsylvania Notch Test*. O teste mede os tempos de falha de amostras agudamente cortadas de modo assimétrico em uma carga elástica constante em uma condição controlada, de acordo com a norma ASTM 1473 “Standard Test Method for the Notched Tensile Test to Measure Slow Crack Growth Resistance of Polyethylene – PE Notch Test”. Os valores PENT em horas são, em geral, uma medida do lento crescimento da fenda das resinas de polietileno (PE) ou do tubo de parede sólida extrudado. O teste é geralmente realizado a 2,4 MPa e a

80 °C de acordo com o método ASTM 1473 F1473-11. Para um teste acelerado da composições de polímero com resistência ao crescimento de fendas muito lenta, o teste PENT pode ser realizado sob um nível de estresse elevado, onde a falha ainda apresenta natureza frágil. Como exemplo, o teste pode ser realizado a 3,0 MPa e a 80 °C, resultando em tempos de falha mais curtos que poderiam ser aproximadamente a metade daqueles medidos a 2,4 MPa e sob a mesma temperatura, se a mesma falha de rachadura dominar o teste PENT.

[0270] A resistência à fusão de um polímero é medida em um reômetro capilar Rosand RH-7 (diâmetro do tambor = 15 mm) com uma matriz plana de 2 mm de diâmetro, razão L/D 10:1 a 190 °C. Transdutor de pressão: 10.000 psi (68,95 MPa). Velocidade do pistão: 5,33 mm/min. Ângulo de puxada: 52 °. Velocidade incremental de puxada: 50 a 80 m/min² ou 65 ± 15 m/min². Distância da saída do molde até a polia = 41,5 cm. Temperatura de ar nas adjacências constante = 21 ° ± 2 °C. Um polímero fundido é extrudado por meio de um molde capilar sob uma taxa constante e, em seguida, o filamento de polímero é esticado a uma velocidade de puxada crescente, até romper. O valor constante máximo da força na região do platô de uma curva de força versus tempo é definido como a resistência à fusão para o polímero.

[0271] Preparação de um Catalisador de Sítio Único do Grupo 4 O catalisador dicloro[(1,2,3,4,5-η)-1-(pentafluorfenil)-2,4-ciclopentadien-1-il][P,P,P-tris(1,1-dimetiletil)fosfino imidato-κN]titânio, (Cp-C₆F₅)Ti(N=P^tBu₃)Cl₂ foi preparado de acordo com o exemplo 1 do Pedido de Patente Canadense 2.605.077.

[0272] Preparação de um Catalisador de Cromo Inorgânico em um Suporte de Óxido Inorgânico (razão molar de Al:Cr igual a 6:1): Sílica Sylopol 955®, comprada junto à Grace Davison, foi calcinada por fluidização com ar a 200 °C durante 2 horas e, em seguida, sob um fluxo de nitrogênio a 600 °C durante 6 horas. Em um frasco de fundo redondo com três gargalos de 2L equipado com um agitador suspenso foram adicionados 100 g de sílica calcinada, 3,24 g de cromato de silila (por exemplo, cro-

mato de bistrifenilsilila) e 800 mL de hexanos. O frasco foi coberto com uma folha de Al e mantido a 45 °C durante 2 horas, enquanto a pasta fluida foi agitada a 200 rpm. 15,65 g de etóxido de dietilalumínio a 25,5% em peso em solução de heptano foi adicionado ao frasco durante um período de 8 a 9 minutos. A pasta fluida foi aquecida a 60 °C durante 2 h 30 min, sob agitação. Vácuo foi, em seguida, aplicado primeiro a 30 °C e, em seguida, a 70 °C para remover o solvente até atingir 850 mTorr, produzindo um pó fluido verde claro com uma razão molar de Al/Cr de 6/1.

[0273] Preparação do Catalisador de Combinação 1 (razão molar de Al/Cr igual a 6/1; razão molar de Cr/Ti igual a 9,0/1,0). Em um frasco com três gargalos de 1 L equipado com um agitador suspenso, 50 g de catalisador de cromo inorgânico suportado em sílica preparado imediatamente acima foram dissolvidos em 243 g de hexanos. Enquanto a mistura estava sendo agitada, 16,76 g de NAO 10% em peso em solução de tolueno foi adicionado lentamente no frasco em temperatura ambiente. 0,150 g do complexo de catalisador de sítio único, $(\text{Cp-C}_6\text{F}_5)\text{Ti}(\text{N}=\text{P}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2$ foi adicionado no frasco como pó. A mistura foi agitada a 50 °C, durante 2h 30min. Vácuo foi, em seguida, aplicado primeiro a 30 °C e, em seguida, a 70 °C para remover o solvente até atingir 600 mTorr, produzindo um catalisador em pó fluido.

[0274] Preparação do Catalisador de Combinação 2 (razão molar de Al/Cr igual a 1/8; razão molar de Cr/Ti igual a 8,9/1) e catalisador de combinação 3 (razão molar de Al/Cr igual a 1/8; razão molar de Cr/Ti igual a 7,5/1). Esses catalisadores foram preparados de maneira análoga aos procedimentos descritos acima, exceto que as quantidades relativas do etóxido de dietilalumínio, cromato de bis-trifenilsilila e do complexo de catalisador de sítio único $(\text{Cp-C}_6\text{F}_5)\text{Ti}(\text{N}=\text{P}^i\text{Bu}_3)\text{Cl}_2$ foram alteradas para produzir as composições de catalisador mostradas na tabela 1.

[0275] Preparação de um Sequestrante de Trietilalumínio com Suporte: Sílica Sylopol 955, comprada junto à Grace Davison, foi calcinada por fluidização com ar a 200 °C durante 2 horas e, em seguida, sob um fluxo de nitrogênio a 600 °C durante

6 horas. Em um frasco de fundo redondo com três gargalos de 3 L equipado com um agitador suspenso, 250 g de sílica calcinada foram suspensos em 1600 mL de hexanos. Enquanto a pasta fluida foi agitada em temperatura ambiente, 209,81 g de um Et₃Al 25% em peso em solução de hexano foi adicionado durante 70 minutos. A mistura foi adicionalmente agitada durante mais uma hora em temperatura ambiente. Vácuo foi, em seguida, aplicado primeiro a 30 °C e, em seguida, a 60 °C para remover o solvente até atingir 400 mTorr, produzindo um catalisador fluido branco.

Polimerização

[0276] Experimentos de copolimerização em fase gasosa contínuos com etileno/1-hexeno foram realizados em um reator de escala técnica de 56,4L (TSR) em uma operação contínua em fase gasosa. As polimerizações com etileno foram realizadas de 80 °C a 102 °C com uma pressão de operação total de 300 libras por polegada quadrada manométrica (psig). As composições em fase gasosa para o etileno e o 1-hexeno foram controladas através do controle de processo de alça fechada (usando controladores proporcionais-integrais-derivativos). Hidrogênio foi medido no reator com uma taxa de alimentação molar em relação à alimentação de etileno durante a polimerização. O nitrogênio compreendeu o restante da mistura de fase gasosa. Os tempos de análise da reação de polimerização foram de cerca de 2,25 a cerca de 2,75 h. A razão molar de 1-hexeno/etileno (C₆/C₂) para cada operação de polimerização foi mantida em 0,005:1. A razão molar de hidrogênio/etileno (H₂/C₂) para cada operação de polimerização foi mantida em 0,003:1. Dados relevantes do processo, incluindo o nível de sequestrante usado em cada operação, e detalhes sobre a composição do catalisador de combinação são fornecidos na tabela 1. Os dados relevantes do polímero também estão incluídos na tabela 1 e nas figuras 1, 2 e 3.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para copolimerizar etileno e pelo menos um comonômero na presença de pelo menos um veneno de catalisador usando um catalisador de combinação para fornecer uma composição de polímero que compreende um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito processo compreende:

ajustar a razão do dito primeiro componente de polímero ao dito segundo componente de polímero, alterando a quantidade de sequestrante presente;

em que o dito catalisador de combinação compreende:

um catalisador de cromo inorgânico,

um catalisador de sítio único do grupo 4,

um ou mais ativadores;

e um suporte;

em que o dito catalisador de cromo inorgânico fornece o dito primeiro componente de polímero e o dito catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o dito segundo componente de polímero;

em que o dito veneno de catalisador reduz a atividade de polimerização do dito catalisador de sítio único do grupo 4 em relação ao dito catalisador de cromo inorgânico; e

em que a redução do nível de sequestrante em ppm (peso do sequestrante em relação ao peso do polímero produzido em partes por milhão) de um primeiro nível mais alto para um segundo nível mais baixo aumenta a dita razão do dito primeiro componente de polímero para o dito segundo componente de polímero, e o aumento do nível de sequestrante em ppm (peso do sequestrante em relação ao peso do polímero produzido em partes por milhão) de um primeiro nível inferior para um segundo nível superior diminui a dita razão do dito primeiro componente de polímero para o dito segundo componente de polímero.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito sequestrante tem a fórmula $Al(R^1)_n(R^2)_{3-n}$, onde R^1 é uma hidrocarbila tendo de 1 a 20 átomos de carbono; R^2 é independentemente selecionado do grupo consistindo em um alcóxido tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um arilóxido tendo de 6 a 20 átomos de carbono, um haleto, e um hidreto; e n é um número de 1 a 3.

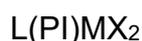
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito sequestrante é suportado.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito sequestrante é suportado em um óxido inorgânico.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 3, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito sequestrante é trietilalumínio.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador de sítio único do grupo 4 tem pelo menos um ligante fosfinimina.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador de sítio único do grupo 4 tem a fórmula:



onde L é um ligante tipo ciclopentadienila, PI é um ligante fosfinimina, M é Ti, Zr ou Hf, e cada X é, independentemente, um ligante ativável.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador de cromo inorgânico é um catalisador de cromato de silila.

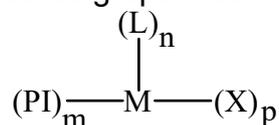
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador de combinação é um catalisador duplo.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador duplo é suportado em um óxido inorgânico.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito sistema catalisador duplo compreende:

a) um catalisador de cromato de silila; e

b) um catalisador de sítio único do grupo 4 com a fórmula:



em que M é um metal do grupo 4; PI é um ligante fosfinimina; L é um ligante tipo ciclopentadienila; X é um ligante ativável; m é 1 ou 2; n é 0 ou 1; e p é um número inteiro e a soma de m + n + p é igual ao estado de valência de M; e

c) um ou mais ativadores;

em que a razão molar de Cr para o metal do grupo 4 no dito catalisador duplo é de 5:95 a 95:5.

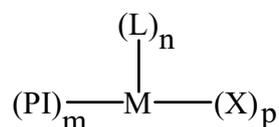
12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador duplo é preparado por um método que compreende a seguinte sequência de etapas:

i) calcinar um óxido inorgânico selecionado do grupo consistindo em SiO₂, Al₂O₃, MgO, AlPO₄, TiO₂, ZrO₂ e misturas dos mesmos;

II) adicionar um cromato de silila ao óxido inorgânico;

III) adicionar um cocatalisador de organoalumínio ao óxido inorgânico;

iv) adicionar uma mistura que compreende um catalisador de sítio único do grupo 4 e um ativador ao óxido inorgânico; em que o catalisador de sítio único do grupo 4 tem a fórmula:



em que M é um metal do grupo 4; PI é um ligante fosfinimina; L é um ligante tipo ciclopentadienila; X é um ligante ativável; m é 1; n é 1; e p é um número inteiro, e a soma de m + n + p é igual ao estado de valência de M; e em que o ativador é selecionado do grupo consistindo em alquilaluminóxanos, ativadores iônicos e misturas dos mesmos.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fa-

to de que o dito catalisador duplo é preparado por um método que compreende a seguinte sequência de etapas:

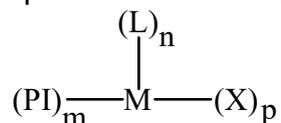
i) calcinar um óxido inorgânico selecionado do grupo consistindo em SiO₂, Al₂O₃, MgO, AlPO₄, TiO₂, ZrO₂ e misturas dos mesmos;

II) adicionar um cromato de silila ao óxido inorgânico;

III) adicionar um cocatalisador de organoalumínio ao óxido inorgânico;

iv) adicionar um ativador ao óxido inorgânico, em que o ativador é selecionado do grupo consistindo em alquilaluminóxanos, ativadores iônicos e misturas dos mesmos;

v) adicionar um catalisador de sítio único do grupo 4 ao óxido inorgânico; em que o catalisador de sítio único do grupo 4 tem a fórmula:



em que M é um metal do grupo 4; PI é um ligante fosfinimina; L é um ligante tipo ciclopentadienila; X é um ligante ativável; m é 1; n é 1; e p é um número inteiro e a soma de m + n + p é igual ao estado de valência de M.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito comonômero é selecionado do grupo consistindo em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito processo é um processo em fase gasosa.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito primeiro componente de polímero tem um teor de comonômero mais baixo do que o dito segundo componente de polímero.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito primeiro componente de polímero tem um peso molecular ponderal médio menor que o dito segundo componente de polímero.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fa-

to de que a dita composição de polímero tem uma distribuição de peso molecular que é bimodal quando analisada por cromatografia de permeação em gel.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito primeiro componente de polímero representa de 95 a 25% em peso da dita composição de polímero, e o dito segundo componente de polímero representa de 5 a 75% em peso da dita composição de polímero.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito primeiro componente de polímero representa de 99 a 80% em peso da dita composição de polímero, e o dito segundo componente de polímero representa de 1 a 20% em peso da dita composição de polímero.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 19 ou 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita composição de polímero tem uma distribuição de peso molecular que é bimodal quando analisada por cromatografia de permeação em gel.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 19 ou 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita composição de polímero tem uma distribuição de peso molecular que é bimodal quando analisada por cromatografia de permeação em gel, e em que o dito primeiro componente de polímero tem um peso molecular ponderal médio menor do que o dito segundo componente de polímero.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 19 ou 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita composição de polímero tem uma distribuição de peso molecular que é bimodal quando analisada por cromatografia de permeação em gel, e em que o dito primeiro componente de polímero tem um peso molecular ponderal médio menor do que o dito segundo componente de polímero; e em que o dito primeiro componente de polímero tem um teor de comonômero menor do que o dito segundo componente de polímero.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda alterar o nível de dióxido de carbono presente.

25. Processo para copolimerizar etileno e pelo menos um comonômero na presença de pelo menos um veneno de catalisador usando um catalisador de combinação para fornecer uma composição de polímero que compreende um primeiro componente de polímero e um segundo componente de polímero, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito processo compreende:

ajustar a razão do dito primeiro componente de polímero ao dito segundo componente de polímero, alterando a quantidade de sequestrante presente;

em que o dito catalisador de combinação compreende:

- um catalisador de cromo inorgânico,
- um catalisador de sítio único do grupo 4,
- um ou mais ativadores;
- e um suporte;

em que o dito catalisador de cromo inorgânico fornece o dito primeiro componente de polímero e o dito catalisador de sítio único do grupo 4 fornece o dito segundo componente de polímero;

em que o dito veneno de catalisador reduz a atividade de polimerização do dito catalisador de sítio único do grupo 4 em relação ao dito catalisador de cromo inorgânico; e

em que a diminuição da razão molar de sequestrante para veneno de catalisador aumenta a dita razão do dito primeiro componente de polímero para o dito segundo componente de polímero, e o aumento da razão molar de sequestrante para veneno de catalisador diminui a dita razão do dito primeiro componente de polímero para o dito segundo componente de polímero.

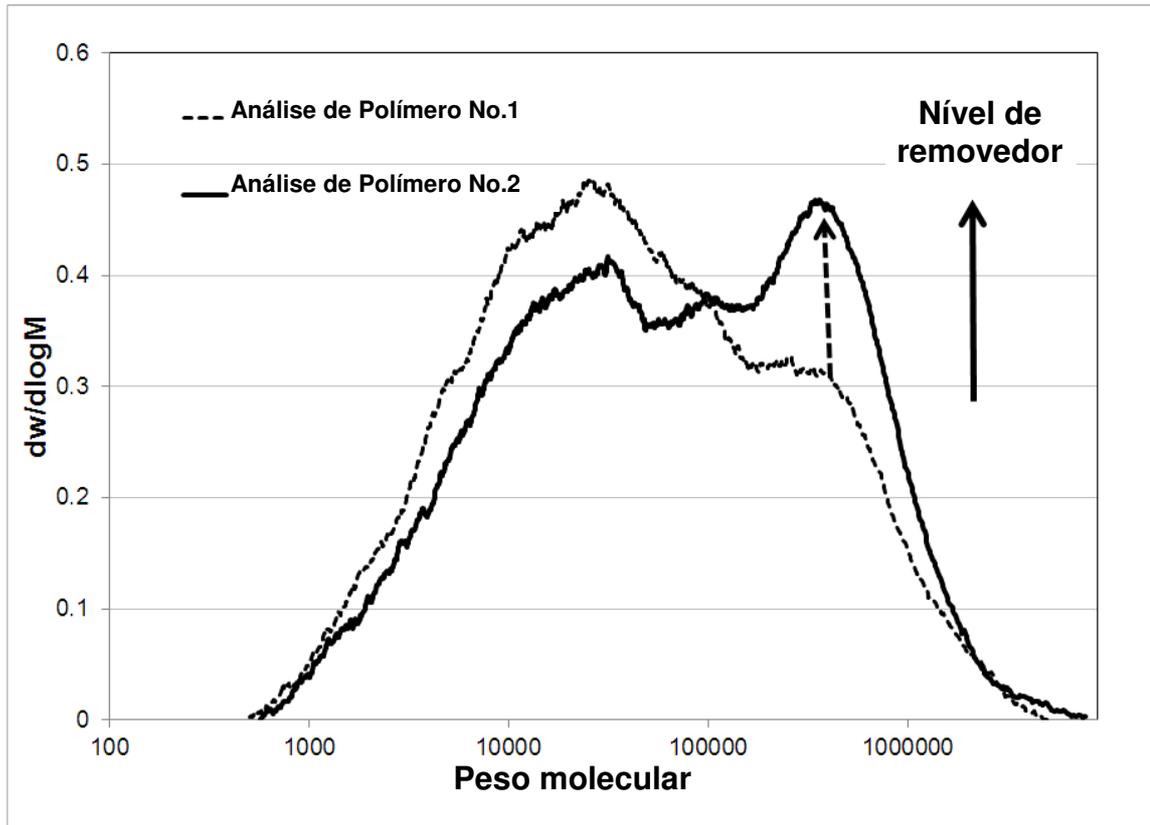


FIG.1

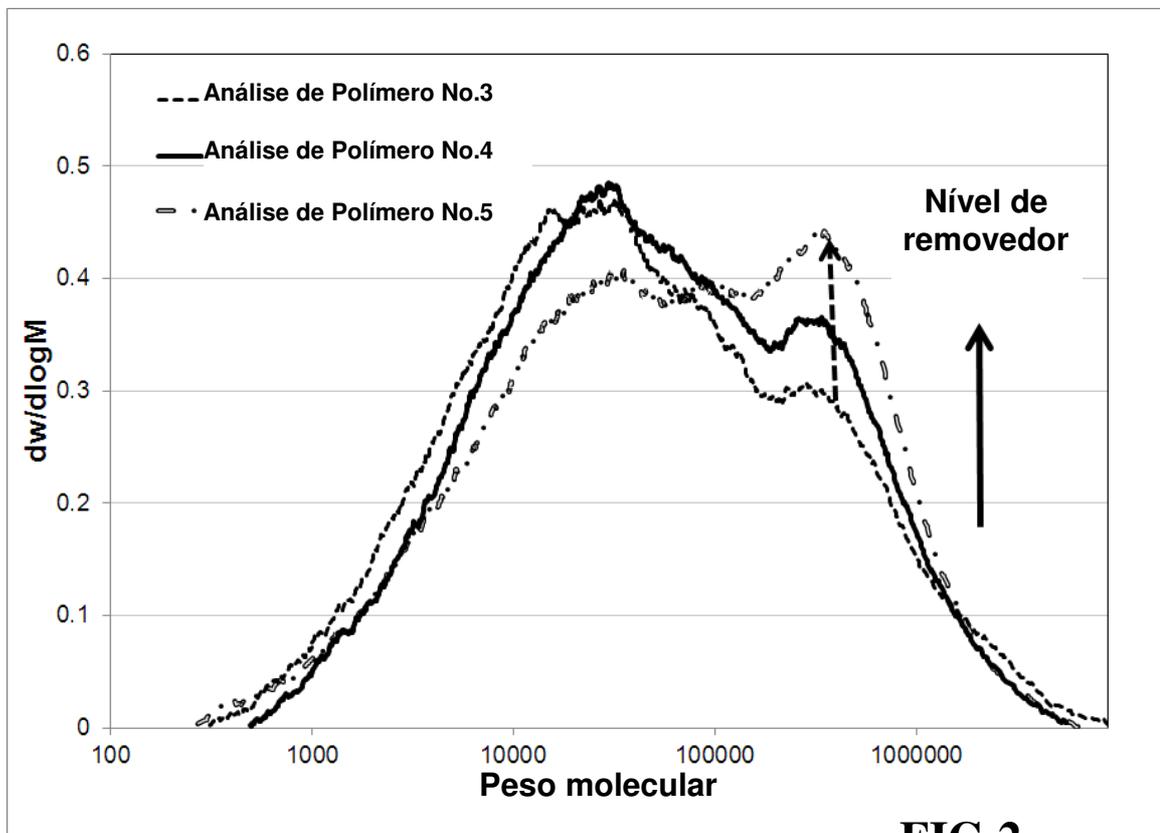


FIG.2

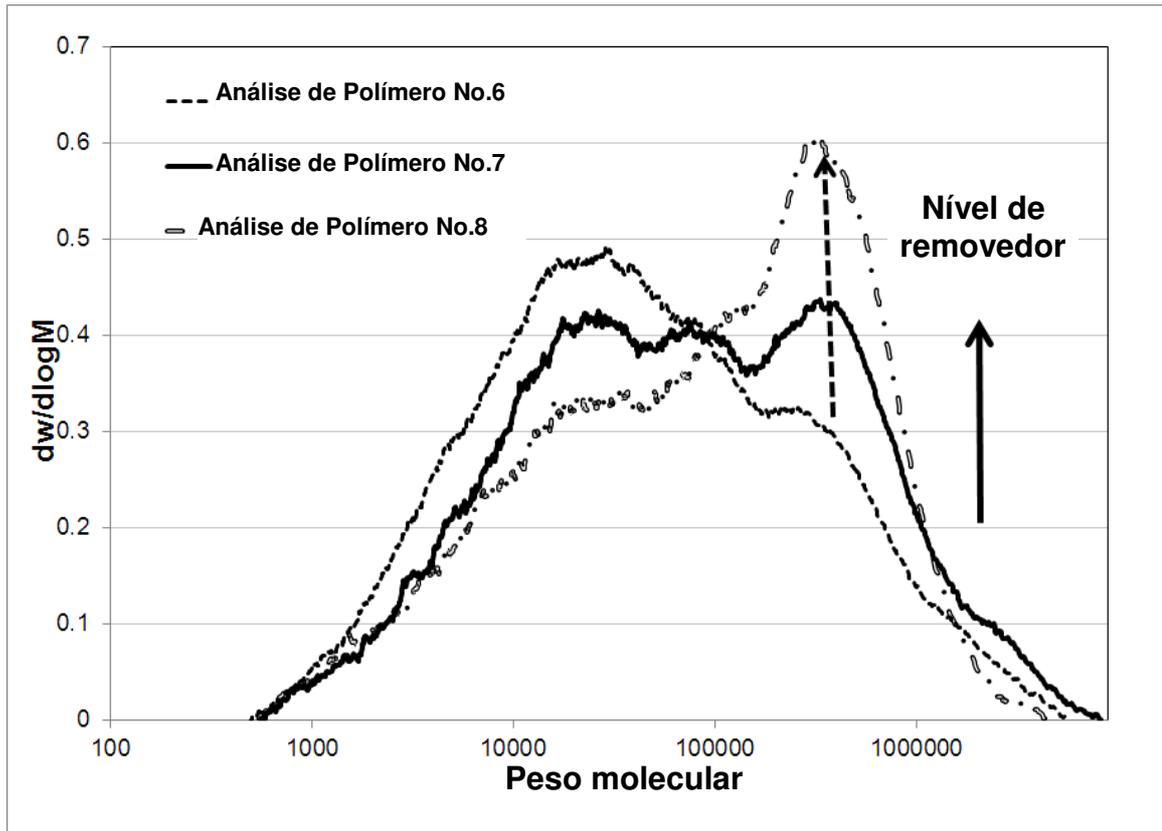


FIG.3