



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

(11) BR 112017007160-6 B1



(22) Data do Depósito: 29/09/2015

(45) Data de Concessão: 27/07/2021

(54) Título: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA E COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR

(51) Int.Cl.: C08F 4/6592; C08F 10/02.

(30) Prioridade Unionista: 09/10/2014 US 14/510,153.

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

(72) Inventor(es): CARLOS A. CRUZ; JARED L. BARR; JEREMY M. PRAETORIUS.

(86) Pedido PCT: PCT US2015052873 de 29/09/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/057270 de 14/04/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/04/2017

(57) Resumo: SISTEMAS DE CATALISADOR DE FOSFINIMIDA DE TITÂNIO E DE IMINOIMIDAZOLIDIDA DE TITÂNIO COM SUPORTES DE ATIVADOR. Trata-se de composições de catalisador que contêm suportes de ativador e complexos de fosfinimida de titânio de meio metaloceno ou complexos de iminoimidazolidida de titânio de meio metaloceno. Essas composições de catalisador podem ser usadas para produzir polímeros de olefina que têm distribuições de peso molecular relativamente amplas e baixos níveis de ramificação de cadeia longa.

PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA E COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

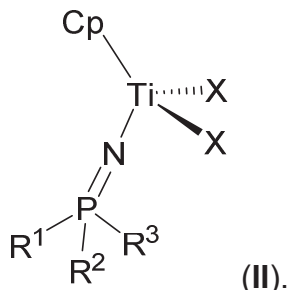
[0001] As poliolefinas tais como homopolímero de polietileno de alta densidade (HDPE) e copolímero de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) podem ser produzidas com o uso de várias combinações de sistemas de catalisador e processos de polimerização. Os sistemas de catalisadores Ziegler tradicionais podem produzir polímeros de olefina que têm, por exemplo, boa processabilidade de extrusão e resistência a fusão de polímero, tipicamente devido a sua distribuição de peso molecular (MWD) ampla. Em algumas aplicações de uso final, pode ser benéfico para o polímero de olefina também ter baixos níveis de ramificação de cadeia longa. Ademais, pode ser benéfico para o sistema de catalisador empregado para incorporar eficientemente um comonômero, assim como ter uma sensibilidade maior a hidrogênio para permitir uma faixa mais ampla de índice de fusão e peso molecular de polímero a ser produzido. Consequentemente, é para essas finalidades que a presente invenção é direcionada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

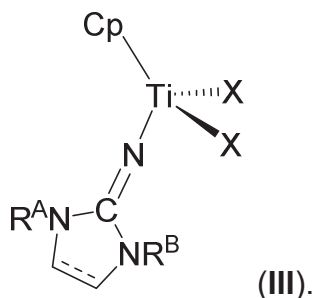
[0002] Esse sumário é fornecido a fim de introduzir uma seleção de conceitos em uma forma simplificada que são descritas adicionalmente abaixo na descrição detalhada. Esse sumário não se destina a identificar recursos essenciais ou exigidos da matéria reivindicada. Tampouco esse sumário se destina a ser usado para limitar o escopo da matéria reivindicada.

[0003] Geralmente, a presente invenção é direcionada a compostos de titânio de meio metalloceno, as composições de catalisador que contêm esses compostos de titânio de meio metalloceno, métodos para preparar as composições de catalisador, métodos para usar as composições de catalisador para polimerizar olefinas, as resinas de polímero produzidas com o uso de tais composições de catalisador, e artigos produzidos com o uso dessas resinas de polímero.

[0004] De acordo com um aspecto da invenção, o composto de titânio de meio metalloceno pode ter a estrutura da fórmula (II):



[0005] De acordo com outro aspecto da invenção, o composto de titânio de meio metalloceno pode ter a estrutura da fórmula (III):



[0006] Nessas fórmulas, cada Cp pode ser independentemente qualquer grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila revelado no presente documento, e cada X pode ser independentemente qualquer ligante monoaniônico revelado no presente documento. De modo independente, R¹, R², R³, R^A e R^B pode ser H ou qualquer haleto, um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆, ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆ revelado no presente documento.

[0007] Outros aspectos da presente invenção são direcionados a composições de catalisador que contêm qualquer composto de titânio de meio metalloceno revelado no presente documento, qualquer suporte de ativador revelado no presente documento, e opcionalmente, qualquer cocatalisador revelado no presente documento. Tais composições de catalisador podem ser usadas para produzir, por exemplo, homopolímeros e copolímeros com base em etileno para uma variedade de aplicações de uso final.

[0008] A presente invenção também contempla e abrange processos de polimerização de olefina. Tais processos podem compreender colocar uma composição de catalisador em contato com um monômero de olefina e opcionalmente um comonômero de olefina sob condições de polimerização a fim de produzir um polímero de olefina. Geralmente, a composição de catalisador empregada pode compreender qualquer um dos compostos de titânio de meio metalloceno e qualquer um dos suportes de ativador e cocatalisadores opcionais revelado no presente documento. Por exemplo, os compostos de organoalumínio podem ser utilizados nas composições de catalisador e/ou nos processos de polimerização.

[0009] Os polímeros produzidos a partir da polimerização de olefinas, que resulta em homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., podem ser usados para produzir vários artigos de fabricação. Um exemplo não limitante e representativo de um polímero de olefina (por exemplo, um homopolímero ou copolímero de etileno) consistente com os aspectos dessa invenção pode ser caracterizado pelas propriedades a seguir: uma razão de Mw/Mn em uma faixa de cerca de 4 a cerca de 10 (ou de cerca de 5 a cerca de 9), uma razão de HLMI/MI em uma faixa de cerca de 15 a cerca de 75 (ou de cerca de 25 a cerca de 55), uma densidade em uma faixa de cerca de 0,89 a cerca de 0,97 g/cm³ (ou de cerca de 0,92 a cerca de 0,94 g/cm³), menos ou igual a cerca de 0,008 ramificações de cadeia longa (LCB) por 1.000 átomos de carbono total (ou menos ou igual a cerca de 0,003 LCB), e uma distribuição de comonômero convencional (por exemplo, a quantidade de ramificações de cadeia curta (SCB) por 1.000 átomos de carbono total do polímero em Mn é maior do que em Mz).

[0010] Tanto o sumário exposto acima quanto a descrição detalhada a seguir fornecem exemplos e são apenas explanatórios. Consequentemente, o sumário exposto acima e a descrição detalhada a seguir não devem ser considerados restritivos. Ainda, os recursos ou as variações podem ser fornecidos além dos mesmos estabelecidos no presente documento. Por exemplo, certos aspectos e certas modalidades podem ser direcionados para

várias combinações e subcombinações de recursos descritas na descrição detalhada.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0011] A **Figura 1** apresenta uma plotagem das distribuições de peso molecular de polímeros produzidos com o uso de um sistema de catalisador que contém um composto de titânio de meio metaloceno (exemplo 4), produzido com o uso de um sistema de catalisador com base em metaloceno padrão (exemplo C2), e produzido com o uso de um sistema de catalisador de Ziegler padrão (exemplo C3).

[0012] A **Figura 2** apresenta uma plotagem da distribuição de ramificação de cadeia curta de um polímero produzido com o uso das mesmas condições experimentais como no exemplo 2.

[0013] A **Figura 3** apresenta uma plotagem do raio de giro contra o peso molecular para um padrão linear e polímeros produzidos com o uso das mesmas condições experimentais como no exemplo 6.

[0014] A **Figura 4** apresenta uma plotagem da quantidade de ramificações de cadeia longa (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono total como uma função do peso molecular de polímeros produzidos com o uso das mesmas condições experimentais como no exemplo 6.

[0015] A **Figura 5** apresenta uma plotagem de reologia dinâmica (viscosidade contra frequência) a 190 °C para os polímeros dos exemplos 4 e 21-22, produzida com o uso de quantidades diferentes de dietilzinco (DEZ).

[0016] A **Figura 6** apresenta uma plotagem das distribuições de peso molecular dos polímeros dos exemplos 4 e 21-22, produzidas com o uso de quantidades diferentes de dietilzinco (DEZ).

DEFINIÇÕES

[0017] A fim de definir mais claramente os termos usados no presente documento, as definições a seguir são fornecidas. A menos que seja indicado de outra forma, as definições a seguir são aplicáveis a essa revelação. Se um termo é usado nessa revelação, mas não é especificamente definido no presente

documento, a definição do Compêndio de Terminologia Química IUPAC, 2ª Ed (1997), pode ser aplicada, contanto que essa definição não entre em conflito com qualquer outra revelação ou definição aplicada no presente documento, ou tornar indefinida ou não permitida qualquer reivindicação a qual essa definição é aplicada. Na medida em que qualquer definição ou uso fornecido por qualquer documento incorporado no presente documento a título de referência entre em conflito com a definição ou o uso fornecido no presente documento, a definição ou o uso fornecido no presente documento controla.

[0018] Embora as composições e os métodos sejam descritos no presente documento em termos de “que compreende” vários componentes ou várias etapas, as composições e os métodos podem também “consistir essencialmente” ou “consistir” nos vários componentes ou nas várias etapas, a menos que seja declarado de outra forma. Por exemplo, uma composição de catalisador consistente com os aspectos da presente invenção pode compreender; de modo alternativo, pode consistir essencialmente em; ou de modo alternativo, pode consistir em; (i) um composto de titânio de meio metaloceno, (ii) um suporte de ativador, e (iii) opcionalmente, um cocatalisador.

[0019] Os termos “um”, “uma”, “o(a)”, etc., se destinam a incluir alternativas no plural, por exemplo, pelo menos um, a menos que seja especificado de outra forma. Por exemplo, a revelação de “um suporte de ativador” ou “um composto de titânio de meio metaloceno” se destina a abranger um, ou misturas ou combinações de mais do que um, suporte de ativador ou composto de titânio de meio metaloceno, respectivamente, a menos que seja especificado de outra forma.

[0020] Geralmente, os grupos de elementos são indicados com o uso do esquema de numeração indicado na versão da tabela periódica de elementos publicada em *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985. Em alguns casos, um grupo de elementos pode ser indicado com o uso de um nome comum designado ao grupo; por exemplo, os metais alcalinos para elementos de Grupo 1, metais alcalinos terrosos para elementos de Grupo 2, metais de transição para

elementos de Grupo 3 a 12, e halogênios ou haletos para elementos de Grupo 17.

[0021] Para qualquer composto em particular revelado no presente documento, a estrutura geral ou o nome apresentado também se destina a abranger todos os isômeros estruturais, isômeros conformacionais, e estereoisômeros que podem surgir de um conjunto em particular de substituintes, a menos que seja indicado de outra forma. Assim, uma referência geral a um composto inclui todos os isômeros estruturais a menos que seja explicitamente indicado de outra forma; por exemplo, uma referência geral a pentano inclui n-pentano, 2-metil-butano, e 2,2-dimetilpropano, enquanto uma referência geral a um grupo butila inclui um grupo n-butila, um grupo sec-butila, um grupo iso-butila e um grupo terc-butila. Adicionalmente, a referência a uma estrutura geral ou um nome abrange todos os enantiômeros, diastereômeros, e outros isômeros ópticos seja nas formas enantioméricas ou racêmicas, assim como misturas de estereoisômeros, conforme o contexto permite ou exige. Para qualquer fórmula ou nome em particular que é apresentado, qualquer fórmula ou nome em geral apresentado também abrange todos os isômeros conformacionais, regioisômeros e estereoisômeros que podem surgir de um conjunto em particular de substituintes.

[0022] O termo “substituído” quando usado para descrever um grupo, por exemplo, ao se referir a um análogo substituído de um grupo em particular, se destina a descrever qualquer fração de não hidrogênio que formalmente substitui um hidrogênio nesse grupo, e se destina a ser não limitante. Um grupo ou grupos pode também ser chamado no presente documento de “não substituído” ou por termos equivalentes tais como “não substituídos”, que se refere ao grupo original no qual a fração de não hidrogênio não substitui um hidrogênio nesse grupo. A menos que seja especificado de outra forma, “substituído” se destina a ser não limitante e incluir substituintes inorgânicos ou substituintes orgânicos conforme entendido por uma pessoa de habilidade comum na técnica.

[0023] O termo “hidrocarboneto”, sempre que usado nesse relatório descritivo ou nas reivindicações, se refere a um composto que contém apenas carbono e hidrogênio. Outros identificadores podem ser utilizados para indicar a presença de grupos em particular no hidrocarboneto (por exemplo, um hidrocarboneto halogenado indica a presença de um ou mais átomos de halogênio que substituem uma quantidade equivalente de átomos de hidrogênio no hidrocarboneto). O termo “grupo hidrocarbila” é usado no presente documento de acordo com a definição especificada pela IUPAC: um grupo univalente formado removendo-se um átomo de hidrogênio de um hidrocarboneto (ou seja, um grupo que contém apenas carbono e hidrogênio). Os exemplos não limitantes dos grupos hidrocarbila incluem grupos alquila, alquenila, arila e aralquila, dentre outros grupos.

[0024] O termo “polímero” é usado no presente documento genericamente para incluir homopolímeros, copolímeros e terpolímeros de olefina, e assim em diante. Um copolímero é derivado de um monômero de olefina e um comonômero de olefina, enquanto um terpolímero é derivado de um monômero de olefina e dois comonômeros de olefina. Conseqüentemente, “polímero” abrange copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de qualquer monômero e comonômero de olefina revelado no presente documento. De modo similar, um polímero de etileno pode incluir homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, e semelhantes. Como um exemplo, um copolímero de olefina, tal como um copolímero de etileno, pode ser derivado de etileno e um comonômero, tal como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Se o monômero e o comonômero forem etileno e 1-hexeno, respectivamente, o polímero resultante pode ser categorizado como um copolímero de etileno/1-hexeno.

[0025] De maneira semelhante, o escopo do termo “polimerização” inclui homopolimerização, copolimerização, terpolimerização, etc. Portanto, um processo de copolimerização pode envolver colocar em contato um monômero de olefina (por exemplo, etileno) e um comonômero de olefina (por exemplo, 1-

hexeno) a fim de produzir um copolímero.

[0026] O termo “cocatalisador” é usado geralmente no presente documento para se referir a compostos tais como os compostos de aluminoxano, compostos de organoboro ou organoborato, compostos iônicos de ionização, compostos de organoalumínio, compostos de organozinco, compostos de organomagnésio, compostos de organolítio, e semelhantes, que podem constituir um componente de uma composição de catalisador, quando usado, por exemplo, em adição a um suporte de ativador. O termo “cocatalisador” é usado independente da função real do composto ou qualquer mecanismo químico pelo qual o composto pode operar.

[0027] Os termos “composição de catalisador”, “mistura de catalisador”, “sistema de catalisador”, e semelhantes, não dependem do produto ou da composição real que resulta do contato ou da reação dos componentes iniciais da composição/da mistura/do sistema de catalisador revelado ou reivindicado, a natureza do sítio catalítico ativo, ou o destino do cocatalisador, do composto de titânio de meio metalloceno ou do suporte de ativador, após combinar esses componentes. Portanto, os termos “composição de catalisador”, “mistura de catalisador”, “sistema de catalisador”, e semelhantes, que abrangem os componentes de iniciação iniciais da composição, assim como qualquer produto (ou quaisquer produtos) que possa resultar em colocar em contato esses componentes de iniciação iniciais, e isso é inclusivo de ambos os sistemas ou composições de catalisador heterogênea e homogênea. Os termos “composição de catalisador”, “mistura de catalisador”, “sistema de catalisador”, e semelhantes, podem ser usados de modo intercambiável no decorrer desta revelação.

[0028] O termo “produto de contato” é usado no presente documento para descrever as composições em que os componentes são colocados em contato juntamente em qualquer ordem, em qualquer maneira, e por qualquer extensão de tempo. Por exemplo, os componentes podem ser colocados em contato mesclando-se ou misturando-se. Além disso, colocar em contato qualquer

componente pode ocorrer na presença ou ausência de qualquer outro componente. Combinar materiais ou componentes adicionais pode ser feito através de qualquer método adequado. Além disso, o termo “produto de contato” inclui misturas, mesclas, soluções, pastas fluidas, produtos de reação, e semelhantes, ou combinações dos mesmos. Embora “produto de contato” possa incluir produtos de reação, não é exigido que os respectivos componentes reajam um com o outro. De modo similar, o termo “de contato” é usado no presente documento para se referir a materiais que podem ser mesclados, misturados, colocados em pasta fluida, dissolvidos, reagidos, tratados, ou de outra forma colocados em contato de alguma outra maneira. Portanto, o termo “de contato” abrange a “reação” de dois ou mais componentes, e o mesmo também abrange a “mistura” ou “mescla” de dois ou mais componentes que não reagem um com o outro.

[0029] Embora quaisquer métodos, dispositivos e materiais similares ou equivalentes aos mesmos descritos no presente documento podem ser usados na prática ou nos testes da invenção, os métodos, dispositivos e materiais típicos estão descritos no presente documento.

[0030] Todas as publicações e as patentes mencionadas no presente documento são incorporadas no presente documento a título de referência com a finalidade de descrever e revelar, por exemplo, as construções e as metodologias que são descritas nas publicações, que podem ser usadas em conexão com a invenção revelada presentemente.

[0031] Os depositantes revelam muitos tipos de faixas na presente invenção. Quando os depositantes revelam ou reivindicam uma faixa de qualquer tipo, a intenção dos depositantes é revelar ou reivindicar individualmente qualquer número possível que tal faixa possa razoavelmente abranger, inclusive os pontos de extremidade da faixa assim como qualquer subfaixas e combinações de subfaixas abrangidas na mesma. Por exemplo, quando os depositantes revelam ou reivindicam uma fração química que tem uma certa quantidade de átomos de carbono, a intenção dos depositantes é revelar ou

reivindicar individualmente qualquer número possível que tal faixa possa abranger, consistente com a revelação no presente documento. Por exemplo, a revelação que uma fração é um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈, ou em linguagem alternativa, um grupo hidrocarbila que tem de 1 a 18 átomos de carbono, conforme usado no presente documento, se refere a uma fração que pode ter 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18 átomos de carbono, assim como qualquer faixa entre esses dois números (por exemplo, um grupo hidrocarbila C₁ a C₈), e também inclui qualquer combinação de faixas entre esses dois números (por exemplo, um grupo hidrocarbila C₂ a C₄ e C₁₂ a C₁₆).

[0032] De modo similar, outro exemplo representativo segue a razão de Mw/Mn de um polímero de olefina produzido em um aspecto dessa invenção. Através de uma revelação de que o Mw/Mn pode ser em uma faixa de cerca de 4 a cerca de 10, os depositantes pretendem citar que o Mw/Mn pode ser qualquer taxa na faixa e, por exemplo, pode ser igual a cerca de 4, cerca de 5, cerca de 6, cerca de 7, cerca de 8, cerca de 9 ou cerca de 10. Adicionalmente, o Mw/Mn pode estar em qualquer faixa de cerca de 4 a cerca de 10 (por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 9), e isso também inclui qualquer combinação de faixas entre cerca de 4 e cerca de 10 (por exemplo, o Mw/Mn pode ser em uma faixa de cerca de 4 a cerca de 6, ou de cerca de 7 a cerca de 9). Da mesma forma, todas as outras faixas reveladas no presente documento devem ser interpretadas em uma maneira similar a esses exemplos.

[0033] Os depositantes reservam o direito de suprimir ou excluir quaisquer membros individuais de qualquer tal grupo, inclusive quaisquer subfaixas ou combinações de subfaixas no grupo, que pode ser reivindicado de acordo com uma faixa ou de qualquer maneira similar, se por qualquer razão os depositantes escolherem reivindicar menos do que a medida total da revelação, por exemplo, considerar uma referência de que os depositantes podem estar desatentos no momento do depósito do pedido de patente. Além disso, os depositantes reservam o direito de suprimir ou excluir quaisquer substituintes, análogos, compostos, ligantes e estruturas individuais, ou grupos dos mesmos, ou

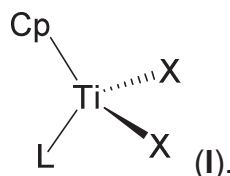
quaisquer membros de um grupo reivindicado, se por qualquer razão os depositantes escolherem reivindicar menos do que a medida total da revelação, por exemplo, considerar uma referência de que os depositantes podem estar desatentos no momento do depósito do pedido de patente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0034] A presente invenção é dirigida geralmente a novas composições de catalisador, novos métodos para preparar as composições de catalisador, novos métodos para usar as composições de catalisador para polimerizar olefinas, as resinas de polímero produzidas com o uso de tais composições de catalisador, e artigos produzidos com o uso dessas resinas de polímero. Em particular, a presente invenção se refere a complexos de fosfinimida de titânio de meio metaloceno e complexos de iminoimidazolidida de titânio de meio metaloceno, a composições de catalisador que empregam esses complexos de titânio de meio metaloceno, a processos de polimerização que utilizam tais composições de catalisador, e aos polímeros de olefina resultantes produzidos a partir dos processos de polimerização.

FOSFINIMIDAS DE TITÂNIO E IMINOIMIDAZOLIDAS DE TITÂNIO

[0035] Em um aspecto dessa invenção, os compostos de titânio de meio metaloceno podem ter a fórmula:



[0036] Na fórmula (I), Cp, L, e cada X são elementos independentes do composto de titânio de meio metaloceno. Consequentemente, o composto de titânio de meio metaloceno que tem a fórmula (I) pode ser descrito com o uso de qualquer combinação de Cp, L e X revelada no presente documento.

[0037] A menos que seja especificado de outra forma, a fórmula (I) acima, quaisquer outras fórmulas estruturais reveladas no presente documento, e qualquer complexo, composto ou espécie de metaloceno revelado no presente

documento não são projetados para mostrar estereoquímica ou posicionamento isomérico das diferentes frações (por exemplo, essas fórmulas não se destinam a exibir isômeros cis ou trans, ou diaestereoisômeros R ou S), embora tais compostos sejam contemplados e abrangidos por essas fórmulas e/ou estruturas.

[0038] Cada X na fórmula (I) pode ser independentemente um ligante monoaniônico. Em alguns aspectos, os ligantes monoaniônicos adequados podem incluir, mas não de modo limitado, H (hidreto), BH_4 , um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{36} , um grupo hidrocarboxila C_1 a C_{36} , um grupo hidrocarbilaminila C_1 a C_{36} , um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_{36} , um grupo hidrocarbilaminilsilila C_1 a C_{36} , $-OBR^X_2$, ou $-OSO_2R^X$, em que R^X é um grupo hidrocarbila C_1 a C_{36} . É contemplado que cada X pode ser o mesmo ligante monoaniônico ou um ligante monoaniônico diferente.

[0039] Em um aspecto, cada X pode ser independentemente H, BH_4 , um haleto (por exemplo, F, Cl, Br, etc.), um grupo hidrocarbila C_1 a C_{18} , um grupo hidrocarboxila C_1 a C_{18} , um grupo hidrocarbilaminila C_1 a C_{18} , um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_{18} , ou um grupo hidrocarbilaminilsilila C_1 a C_{18} . De modo alternativo, cada X pode ser independentemente H, BH_4 , um haleto, OBR^X_2 , ou OSO_2R^X , em que R^X é um grupo hidrocarbila C_1 a C_{18} . Em outro aspecto, cada X pode ser independentemente H, BH_4 , um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{12} , um grupo hidrocarboxila C_1 a C_{12} , um grupo hidrocarbilaminila C_1 a C_{12} , um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_{12} , um grupo hidrocarbilaminilsilila C_1 a C_{12} , OBR^X_2 , ou OSO_2R^X , em que R^X é um grupo hidrocarbila C_1 a C_{12} . Em outro aspecto, cada X pode ser independentemente H, BH_4 , um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10} , um grupo hidrocarboxila C_1 a C_{10} , um grupo hidrocarbilaminila C_1 a C_{10} , um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_{10} , um grupo hidrocarbilaminilsilila C_1 a C_{10} , OBR^X_2 , ou OSO_2R^X , em que R^X é um grupo hidrocarbila C_1 a C_{10} . Em ainda outro aspecto, cada X pode ser independentemente H, BH_4 , um haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_8 , um grupo hidrocarboxila C_1 a C_8 , um grupo hidrocarbilaminila C_1 a C_8 , um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_8 , um grupo

hidrocarbaminilsilila C_1 a C_8 , OBR^X_2 , ou OSO_2R^X , em que R^X é um grupo hidrocarbila C_1 a C_8 . Em ainda outro aspecto, cada X pode ser independentemente um haleto ou um grupo hidrocarbila C_1 a C_{18} . Por exemplo, ambos os X podem ser Cl .

[0040] O grupo hidrocarbila que pode ser um X (um ou ambos) na fórmula (I) pode ser um grupo hidrocarbila C_1 a C_{36} , inclusive, mas não de modo limitado, um grupo alquila C_1 a C_{36} , um grupo alquenila C_2 a C_{36} , um grupo cicloalquila C_4 a C_{36} , um grupo arila C_6 a C_{36} , ou um grupo aralquila C_7 a C_{36} . Por exemplo, cada X pode ser independentemente um grupo alquila C_1 a C_{18} , um grupo alquenila C_2 a C_{18} , um grupo cicloalquila C_4 a C_{18} , um grupo arila C_6 a C_{18} , ou um grupo aralquila C_7 a C_{18} ; de modo alternativo, cada X pode ser independentemente um grupo alquila C_1 a C_{12} , um grupo alquenila C_2 a C_{12} , um grupo cicloalquila C_4 a C_{12} , um grupo arila C_6 a C_{12} , ou um grupo aralquila C_7 a C_{12} ; de modo alternativo, cada X pode ser independentemente um grupo alquila C_1 a C_{10} , um grupo alquenila C_2 a C_{10} , um grupo cicloalquila C_4 a C_{10} , um grupo arila C_6 a C_{10} , ou um grupo aralquila C_7 a C_{10} ; ou de modo alternativo, cada X pode ser independentemente um grupo alquila C_1 a C_5 , um grupo alquenila C_2 a C_5 , um grupo cicloalquila C_5 a C_8 , um grupo arila C_6 a C_8 , ou um grupo aralquila C_7 a C_8 .

[0041] Consequentemente, em alguns aspectos, o grupo alquila que pode ser um X na fórmula (I) pode ser um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila, um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo undecila, um grupo dodecila, um grupo tridecila, um grupo tetradecila, um grupo pentadecila, um grupo hexadecila, um grupo heptadecila, ou um grupo octadecila; ou de modo alternativo, um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila, um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, ou um grupo decila. Em alguns aspectos, o grupo alquila que pode ser um X na fórmula (I) e pode ser um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo iso-propila, um grupo n-butila, um grupo iso-butila, um grupo sec-butila, um grupo terc-butila, um grupo n-pentila, um grupo iso-pentila, um

grupo sec-pentila, ou um grupo neopentila; de modo alternativo, um grupo metila, um grupo etila, um grupo iso-propila, um grupo terc-butila, ou um grupo neopentila; de modo alternativo, um grupo metila; de modo alternativo, um grupo etila; de modo alternativo, um grupo n-propila; de modo alternativo, um grupo iso-propila; de modo alternativo, um grupo terc-butila; ou de modo alternativo, um grupo neopentila.

[0042] Os grupos alquenila adequados que podem ser um X na fórmula (I) podem incluir, mas não de modo limitado, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo undecenila, um grupo dodecenila, um grupo tridecenila, um grupo tetradecenila, um grupo pentadecenila, um grupo hexadecenila, um grupo heptadecenila, ou um grupo octadecenila. Tais grupos alquenila podem ser lineares ou ramificados, e a ligação dupla pode ser localizada em qualquer lugar na cadeia. Em um aspecto, cada X na fórmula (I) pode ser independentemente um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, ou um grupo decenila, enquanto que em outro aspecto, cada X na fórmula (I) pode ser independentemente um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, ou um grupo hexenila. Por exemplo, um X pode ser um grupo etenila; de modo alternativo, um grupo propenila; de modo alternativo, um grupo butenila; de modo alternativo, um grupo pentenila; ou de modo alternativo, um grupo hexenila. Em ainda outro aspecto, um X pode ser um grupo alquenila terminal, tal como um grupo alquenila terminal C₃ a C₁₈, um grupo alquenila terminal C₃ a C₁₂ ou um grupo alquenila terminal C₃ a C₈. Os grupos alquenila terminais ilustrativos podem incluir, mas não de modo limitado, um grupo prop-2-en-1-il, um grupo bute-e-en-1-il, um grupo pent-4-en-1-il, um grupo hex-5-en-1-il, um grupo hept-6-en-1-il, um grupo octe-7-en-1-il, um grupo non-8-en-1-il, um grupo dece-9-en-1-il, e assim em diante.

[0043] Cada X na fórmula (I) pode ser independentemente um grupo

cicloalquila, inclusive, mas não de modo limitado, um grupo ciclobutila, um grupo ciclobutila substituído, um grupo ciclopentila, um grupo ciclopentila substituído, um grupo ciclohexila, um grupo ciclohexila substituído, um grupo cicloheptila, um grupo cicloheptila substituído, um grupo ciclooctila, ou um grupo ciclooctila substituído. Por exemplo, um X na fórmula (I) pode ser um grupo ciclopentila, um grupo ciclopentila substituído, um grupo ciclohexila, ou um grupo ciclohexila substituído. Ademais, cada X na fórmula (I) pode ser independentemente um grupo ciclobutila ou um grupo ciclobutila substituído; de modo alternativo, um grupo ciclopentila ou um grupo ciclopentila substituído; de modo alternativo, um grupo ciclohexila ou um grupo ciclohexila substituído; de modo alternativo, um grupo cicloheptila ou um grupo cicloheptila substituído; de modo alternativo, um grupo ciclooctila ou um grupo ciclooctila substituído; de modo alternativo, um grupo ciclopentila; de modo alternativo, um grupo ciclopentila substituído; de modo alternativo, um grupo cicloexila; ou de modo alternativo, um grupo cicloexila substituído. Os substituintes que podem ser utilizados para o grupo cicloalquila substituído são revelados de modo independente no presente documento e podem ser utilizados sem limitação a fim de descrever adicionalmente o grupo cicloalquila substituído que pode ser um X na fórmula (I).

[0044] Em alguns aspectos, o grupo arila que pode ser um X na fórmula (I) pode ser um grupo fenila, um grupo fenila substituído, um grupo naftila, ou um grupo naftila substituído. Em um aspecto, o grupo arila pode ser um grupo fenila ou um grupo fenila substituído; de modo alternativo, um grupo naftila ou um grupo naftila substituído; de modo alternativo, um grupo fenila ou um grupo naftila; de modo alternativo, um grupo fenila substituído ou um grupo naftila substituído; de modo alternativo, um grupo fenila; ou de modo alternativo, um grupo naftila. Os substituintes que pode ser utilizado para os grupos fenila substituídos ou os grupos naftila substituídos são revelados de modo independente no presente documento e podem ser utilizados sem limitação a fim de descrever adicionalmente os grupos fenila substituídos ou os grupos naftila substituídos que podem ser um X na fórmula (I).

[0045] Em um aspecto, o grupo fenila substituído que pode ser um X na fórmula (I) pode ser um grupo fenila 2-substituído, um grupo fenila 3-substituído, um grupo fenila 4-substituído, um grupo fenila 2,4-dissubstituído, um grupo fenila 2,6-dissubstituído, um grupo fenila 3,5-dissubstituído, ou um grupo fenila 2,4,6-trissubstituído. Em outros aspectos, o grupo fenila substituído pode ser um grupo fenila 2-substituído, um grupo fenila 4-substituído, um grupo fenila 2,4-dissubstituído, ou um grupo fenila 2,6-dissubstituído; de modo alternativo, um grupo fenila 3-substituído ou um grupo fenila 3,5-dissubstituído; de modo alternativo, um grupo fenila 2-substituído ou um grupo fenila 4-substituído; de modo alternativo, um grupo fenila 2,4-dissubstituído ou um grupo fenila 2,6-dissubstituído; de modo alternativo, um grupo fenila 2-substituído; de modo alternativo, um grupo fenila 3-substituído; de modo alternativo, um grupo fenila 4-substituído; de modo alternativo, um grupo fenila 2,4-dissubstituído; de modo alternativo, um grupo fenila 2,6-dissubstituído; de modo alternativo, um grupo fenila 3,5-dissubstituído; ou de modo alternativo, um grupo fenila 2,4,6-trissubstituído. Os substituintes que podem ser utilizados para esses grupos fenila substituídos específicos são revelados de modo independente no presente documento e podem ser utilizados sem limitação a fim de descrever adicionalmente esses grupos fenila substituídos que podem ser um X na fórmula (I).

[0046] Em alguns aspectos, o grupo araquila que pode ser um X na fórmula (I) pode ser um grupo benzila ou um grupo benzila substituído. Em um aspecto, o grupo araquila pode ser um grupo benzila ou, de modo alternativo, um grupo benzila substituído. Os substituintes que podem ser utilizados para o grupo araquila substituído são revelados de modo independente no presente documento e podem ser utilizados sem limitação a fim de descrever adicionalmente o grupo araquila substituído que pode ser um X na fórmula (I).

[0047] Em um aspecto, cada substituinte (ou substituintes) de não hidrogênio para o grupo cicloalquila substituído, o grupo arila substituído, ou o grupo araquila substituído que pode ser um X na fórmula (I) pode ser

independentemente um grupo hidrocarbila C_1 a C_{18} ; de modo alternativo, um grupo hidrocarbila C_1 a C_8 ; ou de modo alternativo, um grupo hidrocarbila C_1 a C_5 . Os grupos hidrocarbila específicos são revelados de modo independente no presente documento e podem ser utilizados sem limitação a fim de descrever adicionalmente os substituintes dos grupos cicloalquila substituídos, dos grupos arila substituídos, ou dos grupos aralquila substituídos que podem ser um X na fórmula (I). Por exemplo, o substituinte de hidrocarbila pode ser um grupo alquila, tal como um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo isopropila, um grupo n-butila, um grupo sec-butila, um grupo isobutila, um grupo terc-butila, um grupo n-pentila, um grupo 2-pentila, um grupo e-pentila, um grupo 2-metil-1-butila, um grupo terc-pentila, um grupo 3-metil-1-butila, um grupo 3-metil-2-butila, ou um grupo neopentila, e semelhantes. Além do mais, o substituinte de hidrocarbila pode ser um grupo benzila, um grupo fenila, um grupo tolila, ou um grupo xilila e semelhantes.

[0048] Um grupo hidrocarboxila é usado genericamente no presente documento para incluir, por exemplo, alcóxi, arilóxi, aralcóxi, grupos –(alquil, aril ou aralquil)-O-(alquil, aril ou aralquil), e grupos –O(CO)-(hidrogênio ou hidrocarbila), e esses grupos podem compreender até cerca de 36 átomos de carbono (por exemplo, os grupos hidrocarbóxi C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} ou C_1 a C_8). Os exemplos ilustrativos e não limitantes de grupos hidrocarboxila que podem ser um X na fórmula (I) podem incluir, mas não de modo limitado, um grupo metóxi, um grupo etóxi, um grupo n-propóxi, um grupo isopropóxi, um grupo n-butóxi, um grupo sec-butóxi, um grupo isobutóxi, um grupo terc-butóxi, um grupo n-pentóxi, um grupo 2-pentóxi, um grupo 3-pentóxi, um grupo 2-metil-1-butóxi, um grupo terc-pentóxi, um grupo 3-meil-1-butóxi, um grupo 3-meil-2-butóxi, um grupo neopentóxi, um grupo fenóxi, um grupo tolóxi, um grupo xilóxi, um grupo 2,4,6-trimetilfenóxi, um grupo benzóxi, um grupo acetilacetato (acac), um grupo formato, um grupo acetato, um grupo estearato, um grupo oleato, um grupo benzoato, e semelhantes. Em um aspecto, o grupo hidrocarboxila que pode ser um X na fórmula (I) pode ser um grupo metóxi; de

modo alternativo, um grupo etóxi; de modo alternativo, um grupo n-propóxi; de modo alternativo, um grupo isopropóxi; de modo alternativo, um grupo n-butóxi; de modo alternativo, um grupo sec-butóxi; de modo alternativo, um grupo isobutóxi; de modo alternativo, um grupo terc-butóxi; de modo alternativo, um grupo n-pentóxi; de modo alternativo, um grupo 2-pentoxi; de modo alternativo, um grupo 3-pentoxi; de modo alternativo, um grupo 2-metil-1-butoxi; de modo alternativo, um grupo terc-pentóxi; de modo alternativo, um grupo 3-meil-1-butóxi, de modo alternativo, um grupo 3-meil-2-butoxi; de modo alternativo, um grupo neopentóxi; de modo alternativo, um grupo fenóxi; de modo alternativo, um grupo tolóxi; de modo alternativo, um grupo xilóxi; de modo alternativo, um grupo 2,4,6-trimetilfenoxi; de modo alternativo, um grupo benzóxi; de modo alternativo, um grupo acetilacetato; de modo alternativo, um grupo formato; de modo alternativo, um grupo acetato; de modo alternativo, um grupo estearato; de modo alternativo, um grupo oleato; ou de modo alternativo, um grupo benzoato.

[0049] O termo grupo hidrocarbaminila é usado genericamente no presente documento para se referir de modo coletivo, por exemplo, a grupos alquilaminila, arilaminila, aralquilaminila, dialquilaminila, diarilaminila, diaralquilaminila, e grupos $-(\text{alquil, aril ou aralquil})-\text{N}-(\text{alquil, aril ou aralquil})$, e a menos que seja especificado de outra forma, o grupo hidrocarbaminilas que pode ser um X na fórmula (I) pode compreender até cerca de 36 átomos de carbono (por exemplo, Os grupos hidrocarbaminilas C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{10} ou C_1 a C_8). Consequentemente, hidrocarbaminila se destina a cobrir ambos os grupos (mono)hidrocarbaminila e diidrocarbaminila. Em alguns aspectos, o grupo hidrocarbaminila que pode ser um X na fórmula (I) pode ser, por exemplo, um grupo metilaminila ($-\text{NHCH}_3$), um grupo etilaminila ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_3$), um grupo n-propilaminila ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), um grupo iso-propilaminila ($-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$), um grupo n-butilaminila ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), um grupo t-butilaminila ($-\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), um grupo n-pentilaminila ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), um grupo neopentilaminila ($-\text{NHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), um grupo fenilaminila ($-\text{NHC}_6\text{H}_5$), um grupo

tolilaminila (-NHC₆H₄CH₃), ou um grupo xililaminila (-NHC₆H₃(CH₃)₂); de modo alternativo, um grupo metilaminila; de modo alternativo, um grupo etilaminila; de modo alternativo, um grupo propilaminila; ou de modo alternativo, um grupo fenilaminila. Em outros aspectos, o grupo hidrocarbilsilila que pode ser um X na fórmula (I) pode ser, por exemplo, um grupo dimetilaminila (-N(CH₃)₂), um grupo dietilaminila (-N(CH₂CH₃)₂), um grupo di-n-propilaminila (-N(CH₂CH₂CH₃)₂), um grupo di-iso-propilaminila (-N(CH(CH₃)₂)₂), um grupo di-n-butilaminila (-N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), um grupo di-t-butilaminila (-N(C(CH₃)₃)₂), um grupo di-n-pentilaminila (-N(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)₂), um grupo di-neopentilaminila (-N(CH₂C(CH₃)₃)₂), um grupo di-fenilaminila (-N(C₆H₅)₂), um grupo di-tolilaminila (-N(C₆H₄CH₃)₂), ou um grupo di-xililaminila (-N(C₆H₃(CH₃)₂)₂); de modo alternativo, um grupo dimetilaminila; de modo alternativo, um grupo dietilaminila; de modo alternativo, um grupo di-n-propilaminila; ou de modo alternativo, um grupo di-fenilaminila.

[0050] De acordo com alguns aspectos revelados no presente documento, cada X pode ser independentemente um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆; de modo alternativo, um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₂₄; de modo alternativo, um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₁₈; ou de modo alternativo, um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₈. Em um aspecto, cada hidrocarbila (uma ou mais) do grupo hidrocarbilsilila pode ser qualquer grupo hidrocarbila revelado no presente documento (por exemplo, um grupo alquila C₁ a C₅, um grupo alquenila C₂ a C₅, um grupo cicloalquila C₅ a C₈, um grupo arila C₆ a C₈, um grupo aralquila C₇ a C₈, etc.). Conforme usado no presente documento, hidrocarbilsilila se destina a cobrir grupos (mono)hidrocarbilsilila (-SiH₂R), dihidrocarbilsilila (-SiHR₂), e trihidrocarbilsilila (-SiR₃), sendo que R é um grupo hidrocarbila. Em um aspecto, o grupo hidrocarbilsilila pode ser um grupo trihidrocarbilsilila C₃ a C₃₆ ou C₃ a C₁₈, tal como, por exemplo, um grupo trialquilsilila ou um grupo trifenilsilila. Os exemplos ilustrativos e não limitantes de grupos hidrocarbilsilila que podem ser um X na fórmula (I) podem incluir, mas não de modo limitado, trimetilsilila, trietilsilila, tripropilsilila (por exemplo, triisopropilsilila), tributilsilila, tripentilsilila,

trifenilsilila, alildimetilsilila e semelhantes.

[0051] Um grupo hidrocarbaminilsilila é usado no presente documento para se referir a grupos que contêm pelo menos uma fração de hidrocarboneto, pelo menos um átomo de N, e pelo menos um átomo de Si. Os exemplos ilustrativos e não limitantes de grupos hidrocarbaminilsilila que podem ser um X incluem, mas não de modo limitado, $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $-\text{N}(\text{SiEt}_3)_2$ e semelhantes. A menos que seja especificado de outra forma, os grupos hidrocarbaminilsilila que podem ser um X podem compreender até cerca de 36 átomos de carbono (por exemplo, os grupos hidrocarbaminilsilila C_1 a C_{36} , C_1 a C_{18} , C_1 a C_{12} ou C_1 a C_8). Em um aspecto, cada hidrocarbila (uma ou mais) do grupo hidrocarbaminilsilila pode ser qualquer grupo hidrocarbila revelado no presente documento (por exemplo, um grupo alquila C_1 a C_5 , um grupo alquenila C_2 a C_5 , um grupo cicloalquila C_5 a C_8 , um grupo arila C_6 a C_8 , um grupo aralquila C_7 a C_8 , etc.). Ademais, a hidrocarbaminilsilila se destina a cobrir grupos $-\text{NH}(\text{SiH}_2\text{R})$, $-\text{NH}(\text{SiHR}_2)$, $-\text{NH}(\text{SiR}_3)$, $-\text{N}(\text{SiH}_2\text{R})_2$, $-\text{N}(\text{SiHR}_2)_2$ e $-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$, dentre outros, sendo que R é um grupo hidrocarbila.

[0052] Em um aspecto, cada X pode ser independentemente $-\text{OBR}^{\text{X}}_2$ ou $-\text{OSO}_2\text{R}^{\text{X}}$, em que R^{X} é um grupo hidrocarbila C_1 a C_{36} , ou de modo alternativo, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{18} . O grupo hidrocarbila em OBR^{X}_2 e/ou $\text{OSO}_2\text{R}^{\text{X}}$ pode ser independentemente qualquer grupo hidrocarbila revelado no presente documento, tal como, por exemplo, um grupo alquila C_1 a C_{18} , um grupo alquenila C_2 a C_{18} , um grupo cicloalquila C_4 a C_{18} , um grupo arila C_6 a C_{18} , ou um grupo aralquila C_7 a C_{18} ; de modo alternativo, um grupo alquila C_1 a C_{12} , um grupo alquenila C_2 a C_{12} , um grupo cicloalquila C_4 a C_{12} , um grupo arila C_6 a C_{12} , ou um grupo aralquila C_7 a C_{12} ; ou de modo alternativo, um grupo alquila C_1 a C_8 , um grupo alquenila C_2 a C_8 , um grupo cicloalquila C_5 a C_8 , um grupo arila C_6 a C_8 ou um grupo aralquila C_7 a C_8 .

[0053] Em um aspecto, cada X pode ser independentemente H, BH_4 , um haleto, ou um grupo hidrocarbila C_1 a C_{36} , um grupo hidrocarboxila, um grupo hidrocarbaminila, um grupo hidroarilsilila, ou um grupo hidrocarbaminilsilila,

enquanto que em outro aspecto, cada X pode ser independentemente H, BH₄, ou um grupo hidrocarboxila C₁ a C₁₈, grupo hidrocarbaminila, um grupo hidroarilsilila, ou um grupo hidrocarbaminilsilila. Em ainda outro aspecto, cada X pode ser independentemente um haleto; de modo alternativo, um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarbaminila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidroarilsilila C₁ a C₁₈; ou de modo alternativo, um grupo hidrocarbaminilsilila C₁ a C₁₈. Em ainda outro aspecto, ambos os X podem ser H; de modo alternativo, F; de modo alternativo, Cl; de modo alternativo, Br; de modo alternativo, I; de modo alternativo, BH₄; de modo alternativo, um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarbaminila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidroarilsilila C₁ a C₁₈; ou de modo alternativo, um grupo hidrocarbaminilsilila C₁ a C₁₈.

[0054] Cada X pode ser, de modo independente, em alguns aspectos, H, um haleto, uma metila, uma fenila, uma benzila, um alcóxi, um arilóxi, um acetilacetato, um formato, um acetato, um estereato, um oleato, um benzoato, uma alquilaminila, uma dialquilaminila, uma triidrocarbilsilila, ou uma hidrocarbaminilsilila; de modo alternativo, H, um haleto, uma metila, fenila ou benzila; de modo alternativo, um alcóxi, um arilóxi, ou um acetilacetato; de modo alternativo, uma alquilaminila ou uma dialquilaminila; de modo alternativo, uma triidrocarbilsilila ou uma hidrocarbaminilsilila; de modo alternativo, H ou um haleto; de modo alternativo, metila, fenila, benzila, um alcóxi, um arilóxi, um acetilacetato, uma alquilaminila ou uma dialquilaminila; de modo alternativo, H; de modo alternativo, um haleto; de modo alternativo, metila; de modo alternativo, fenila; de modo alternativo, benzila; de modo alternativo, um alcóxi; de modo alternativo, um arilóxi; de modo alternativo, um acetilacetato; de modo alternativo, uma alquilaminila; de modo alternativo, uma dialquilaminila; de modo alternativo, uma triidrocarbilsilila; ou de modo alternativo, uma hidrocarbaminilsilila. Nesses e em outros aspectos, o alcóxi, o arilóxi, a

alquilaminila, a dialquilaminila, a triidrocarbilsilila e a hidrocarbaminilsilila podem ser um alcóxi, um arilóxi, uma alquilaminila, uma dialquilaminila, uma triidrocarbilsilila e uma hidrocarbaminilsilila C₁ a C₃₆, C₁ a C₁₈, C₁ a C₁₂ ou C₁ a C₈.

[0055] Ademais, cada X pode ser, de modo independente, em certos aspectos, um haleto ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um haleto ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₈; de modo alternativo, F, Cl, Br, I, metila, benzila ou fenila; de modo alternativo, Cl, metila, benzila ou fenila; de modo alternativo, a um alcóxi, um arilóxi, uma alquilaminila, uma dialquilaminila e uma triidrocarbilsilila C₁ a C₁₈, ou um grupo hidrocarbaminilsilila; de modo alternativo, um alcóxi, um arilóxi, uma alquilaminila, uma dialquilaminila e uma triidrocarbilsilila C₁ a C₈, ou um grupo hidrocarbaminilsilila; ou de modo alternativo, metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, nonila, decila, etenila, propenila, butenila, pentenila, hexenila, heptenila, octenila, nonenila, decenila, fenila, tolila, benzila, naftila, trimetilsilila, triisopropilsilila, trifenilsilila ou alildimetilsilila.

[0056] Na fórmula (I), Cp pode ser um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila. Em um aspecto, por exemplo, Cp pode ser um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila não substituído, enquanto que em outro aspecto, Cp pode ser um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila substituído. Em ainda outro aspecto, Cp pode ser um grupo ciclopentadienila não substituído; de modo alternativo, um grupo indenila não substituído; ou de modo alternativo, um grupo fluorenila não substituído. Em ainda outro aspecto, Cp pode ser um grupo ciclopentadienila substituído; de modo alternativo, um grupo indenila substituído; ou de modo alternativo, um grupo fluorenila substituído.

[0057] Consequentemente, Cp pode ser um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila, e pode ter um ou mais substituintes. Além disso, o substituinte (ou os substituintes) pode ser em qualquer posição (ou posições) adequada (ou adequadas) em Cp que esteja em conformidade com as regras de valência química. O substituinte (ou cada substituinte de modo independente)

pode ser H, um haleto, um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆, ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆. Por isso, o substituinte (ou cada substituinte de modo independente) pode ser H; de modo alternativo, um haleto; de modo alternativo, um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₂ ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₁₂; ou de modo alternativo, um grupo alquila C₁ a C₈ ou um grupo alquenila C₃ a C₈. O haleto, o grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, o grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆ e o grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆ que pode ser um substituinte de Cp na fórmula (I) pode ser qualquer haleto, um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆, e um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆ descrito no presente documento (por exemplo, de modo a pertencer a X na fórmula (I)). Um substituinte de Cp pode ser, de modo independente, em certos aspectos, um grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, sendo que o grupo hidrocarbila halogenado indica a presença de um ou mais átomos de halogênio que substituem uma quantidade equivalente de átomos de hidrogênio no grupo hidrocarbila. O grupo hidrocarbila halogenado frequentemente pode ser um grupo alquila halogenado, um grupo alquenila halogenado, um grupo cicloalquila halogenado, um grupo arila halogenado, ou um grupo aralquila halogenado. Os grupos hidrocarbila halogenados representativos e não limitantes incluem pentafluorofenila, trifluorometila (CF₃) e semelhantes.

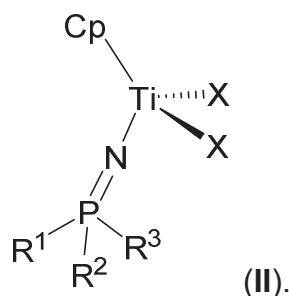
[0058] Como um exemplo não limitante, um substituinte (ou cada substituinte de modo independente) em Cp pode ser H, Cl, CF₃, um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila (por exemplo, t-Bu), um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo fenila, um grupo 2,6-diisopropilfenila, um

grupo tolila (ou outro grupo arila substituído), um grupo benzila, um grupo naftila, um grupo trimetilsilila, um grupo triisopropilsilila, um grupo trifenilsilila, um grupo alildimetilsilila, ou um grupo 1-metilciclohexil; de modo alternativo, H; de modo alternativo, Cl; de modo alternativo, CF₃; de modo alternativo, um grupo metila; de modo alternativo, um grupo etila; de modo alternativo, um grupo propila; de modo alternativo, um grupo butila; de modo alternativo, um grupo pentila; de modo alternativo, um grupo hexila; de modo alternativo, um grupo heptila; de modo alternativo, um grupo octila, um grupo nonila; de modo alternativo, um grupo decila; de modo alternativo, um grupo etenila; de modo alternativo, um grupo propenila; de modo alternativo, um grupo butenila; de modo alternativo, um grupo pentenila; de modo alternativo, um grupo hexenila; de modo alternativo, um grupo heptenila; de modo alternativo, um grupo octenila; de modo alternativo, um grupo nonenila; de modo alternativo, um grupo decenila; de modo alternativo, um grupo fenila; de modo alternativo, um grupo 2,6-diisopropilfenila; de modo alternativo, um grupo tolila; de modo alternativo, um grupo benzila; de modo alternativo, um grupo naftila; de modo alternativo, um grupo trimetilsilila; de modo alternativo, um grupo triisopropilsilila; de modo alternativo, um grupo trifenilsilila; de modo alternativo, um grupo alildimetilsilila; ou de modo alternativo, um grupo 1-metilciclohexil.

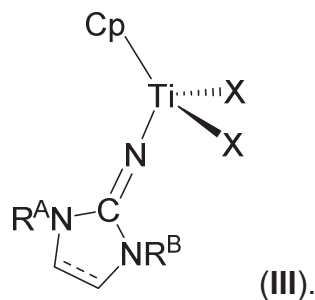
[0059] Em um aspecto, por exemplo, um substituinte (ou cada substituinte de modo independente) em Cp pode ser H ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈; de modo alternativo, um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₀; de modo alternativo, um grupo alquila linear ou ramificado C₁ a C₆ (por exemplo, um grupo terc-butila); de modo alternativo, H, Cl, CF₃, um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila (por exemplo, t-Bu), um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo fenila, um grupo 2,6-diisopropilfenila, um grupo tolila, um grupo benzila, um grupo naftila, um grupo trimetilsilila, um grupo triisopropilsilila, um grupo

trifenilsilila, um grupo alildimetilsilila, ou um grupo 1-metilciclohexil, e semelhantes; de modo alternativo, um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila, um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo fenila, um grupo 2,6-diisopropilfenila, um grupo tolila, ou um grupo benzila; de modo alternativo, um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila, um grupo pentila, ou um grupo hexila; de modo alternativo, um grupo metila; de modo alternativo, um grupo etila; de modo alternativo, um grupo propila; de modo alternativo, um grupo butila; ou de modo alternativo, um grupo terc-butila.

[0060] Na fórmula (I), L pode ser qualquer ligante de fosfinimida ou iminoimidazolidida revelado no presente documento. Em um aspecto, por exemplo, o composto de titânio de meio metaloceno pode ter a estrutura da fórmula (II):



[0061] Em outro aspecto, o composto de titânio de meio metaloceno pode ter a estrutura da fórmula (III):



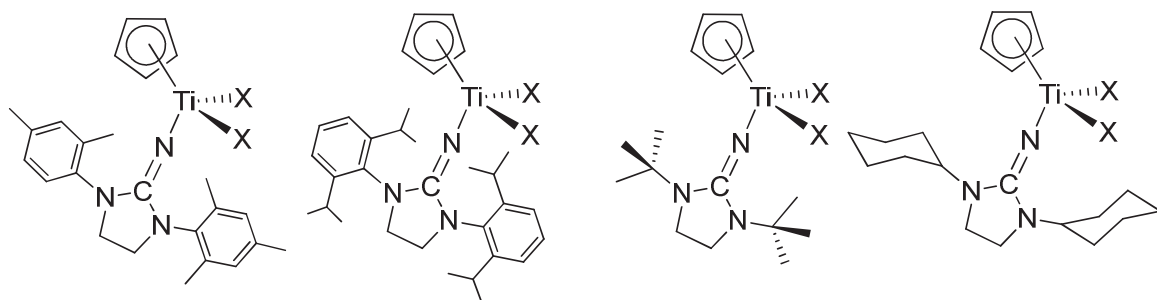
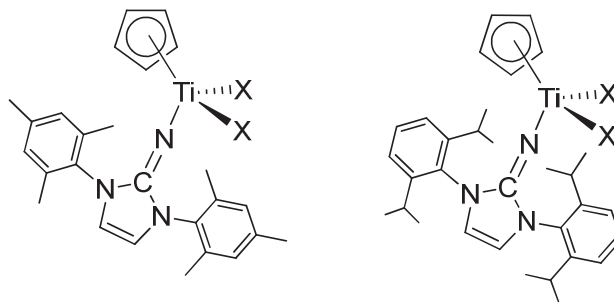
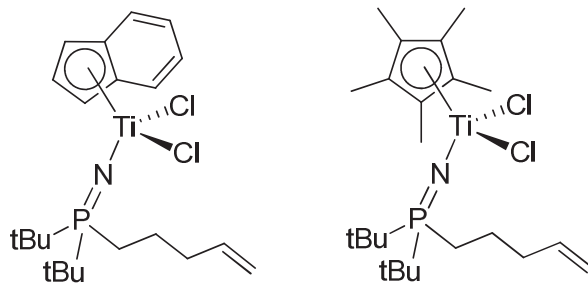
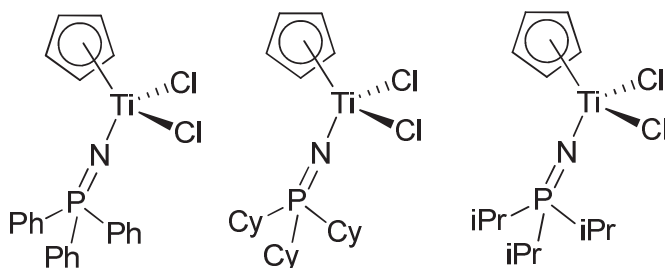
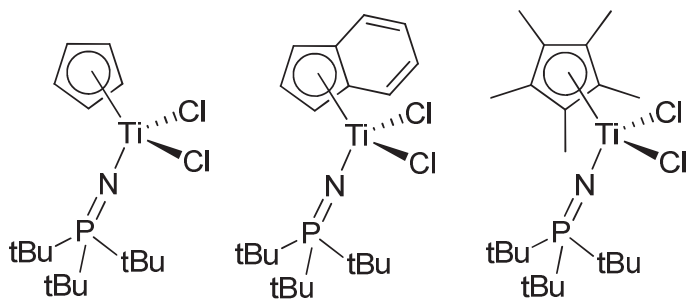
[0062] Nas fórmulas (II) e (III), cada um dentre Cp e X pode ser independentemente qualquer Cp e X descrito no presente documento (por exemplo, de modo a pertencer a Cp e X na fórmula (I)). R¹, R², R³, R^A e R^B podem ser independentemente H ou um haleto, um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆, ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆. O haleto, o grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, o grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, o grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆, ou o grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆ que pode ser R¹, R², R³, R^A e/ou R^B pode ser qualquer haleto, grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆, ou grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆ descrito no presente documento (por exemplo, de modo a pertencer opções de substituinte para Cp na fórmula (I)).

[0063] Na fórmula (II), R¹, R², e R³ pode ser ou o mesmo grupo de substituinte ou um grupo de substituinte diferente. Em um aspecto, R¹, R² e R³ podem ser independentemente H, um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈, ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₁₈. Em outro aspecto, R¹, R² e R³ podem ser independentemente H ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈. Em ainda outro aspecto, R¹, R² e R³ podem ser independentemente um grupo alquila linear ou ramificado C₁ a C₆ (por exemplo, um grupo isopropila, um grupo terc-butila) ou um grupo alquenila C₃ a C₈ (por exemplo, um grupo alquenila terminal). Em ainda outro aspecto, R¹, R², e R³ pode ser independentemente H, Cl, CF₃, um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila (por exemplo, t-Bu), um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo fenila, um grupo 2,6-diisopropilfenila, um grupo tolila, um grupo benzila, um grupo naftila, um grupo trimetilsilila, um grupo triisopropilsilila, um grupo trifenilsilila, um grupo alildimetilsilila, ou um grupo 1-metilciclohexil, e semelhantes. Em alguns aspectos, pelo menos um dentre R¹, R² e R³ pode ser um grupo alquenila, tal

como um grupo alquenila C₃ a C₁₂ ou um grupo alquenila terminal C₃ a C₈.

[0064] Na fórmula (III), R^A e R^B pode ser ou o mesmo grupo de substituinte ou um grupo de substituinte diferente. Em um aspecto, R^A e R^B podem ser independentemente H, um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈, ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₁₈. Em outro aspecto, R^A e R^B pode ser independentemente H ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈. Em ainda outro aspecto, R^A e R^B pode ser independentemente um grupo alquila linear ou ramificado C₁ a C₆ (por exemplo, um grupo metila, um grupo isopropila, um grupo terc-butila). Em ainda outro aspecto, R^A e R^B pode ser independentemente H, Cl, CF₃, um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila (por exemplo, t-Bu), um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo fenila, um grupo fenila, um grupo 2,6-diisopropilfenila, um grupo tolila, um grupo benzila, um grupo naftila, um grupo trimetilsilila, um grupo triisopropilsilila, um grupo trifenilsilila, um grupo alildimetilsilila, ou um grupo 1-metilciclohexil, e semelhantes. Em alguns aspectos, o grupo carbeno heterocíclico pode ser saturado, embora em outros aspectos, o grupo carbeno heterocíclico pode ser insaturado.

[0065] Os exemplos ilustrativos e não limitantes de compostos de titânio de meio metaloceno – que têm a estrutura da fórmula (I), da fórmula (II) e/ou da fórmula (III) – adequados para uso em sistemas de catalisador e processos de polimerização abrangidos no presente documento podem incluir os compostos a seguir (tBu = terc-butila; Ph = fenila; Cy = ciclohexila; iPr = isopropila; X = ligante monoaniônico, tal como Cl):



e semelhantes.

[0066] Os métodos para fazer os compostos de fosfinimida de titânio de meio metaloceno e de iminoimidazolidida de titânio de meio metaloceno da presente invenção também são abrangidos no presente documento. Esses complexos de meio metaloceno podem ser sintetizados através de vários procedimentos adequados, tais como os mesmos descritos no documento Organometallics 2001, 20, 4.424, cuja revelação é incorporada no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0067] Usar esquemas de síntese análogos, complexos de meio metaloceno com substituintes no átomo de fósforo que não seja terc-butila ou pentenila podem ser derivados, e os complexos com grupos ciclopentadienila ou indenila com várias hidrocarbilas e outros substituintes podem ser derivados. Ademais, usar esquemas de síntese análogos, complexos de meio metaloceno com ligantes monoaniônicos que não sejam Cl (por exemplo, hidrocarbila, hidrocarbilaminila, hidrocarbilsilila, etc.) podem ser derivados.

SEGUNDOS COMPOSTOS DE METALOCENO

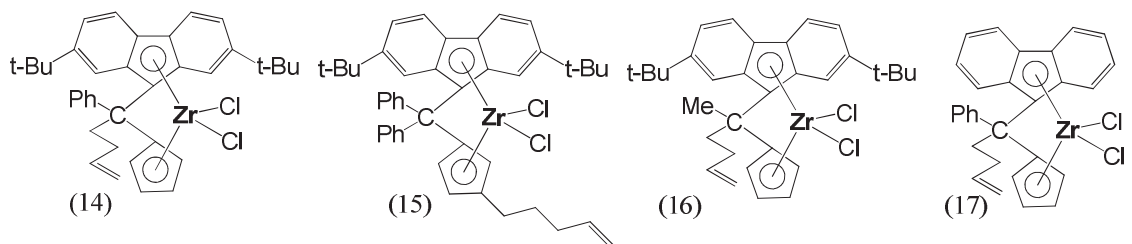
[0068] Em certos aspectos dessa invenção, o sistema de catalisador pode conter um segundo composto de metaloceno, em adição ao composto de meio metaloceno de titânio. Por exemplo, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno ligado em ponte. Em um aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em zircônio ou háfnio ligado em ponte. Em outro aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em háfnio ou zircônio ligado em ponte com um substituinte de alquenila. Em ainda outro aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em háfnio ou zircônio ligado em ponte a um substituinte de alquenila e um grupo fluorenila. Em ainda outro aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em háfnio ou zircônio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila, e com um substituinte de

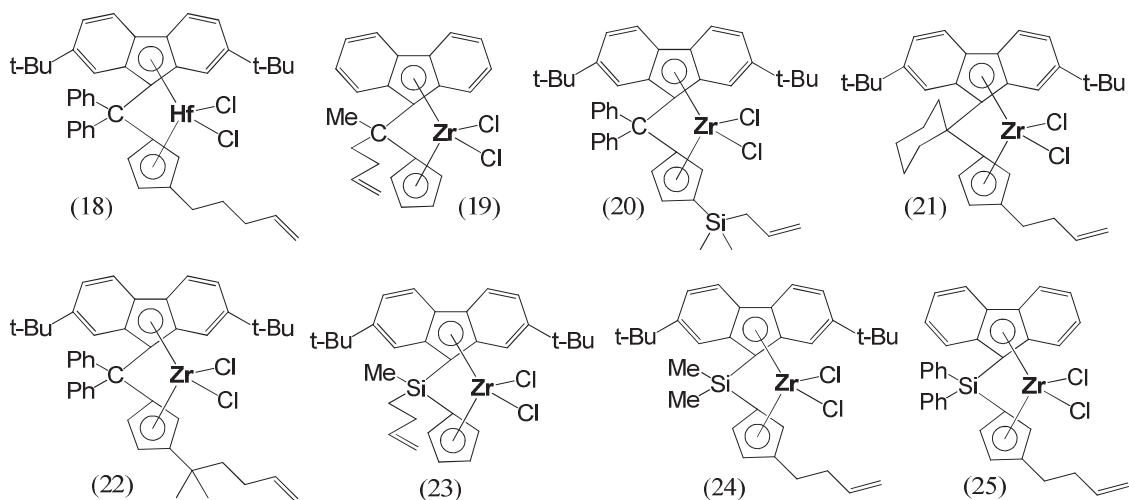
alquenila do grupo de ligação em ponte e/ou no grupo ciclopentadienila.

[0069] Em um aspecto, o segundo composto de metalloceno pode compreender um composto de metalloceno ligado em ponte de átomo único com um grupo fluorenila. Em outro aspecto, o segundo composto de metalloceno pode compreender um composto de metalloceno ligado em ponte de átomo único com um grupo fluorenila e ou um grupo ciclopentadienila ou um grupo indenila. Em ainda outro aspecto, o segundo composto de metalloceno pode compreender um composto de metalloceno ligado em ponte de átomo único com um grupo fluorenila e um grupo ciclopentadienila. Em ainda outro aspecto, o segundo composto de metalloceno pode compreender um composto de metalloceno ligado em ponte de átomo único com um grupo fluorenila e um grupo indenila.

[0070] Nesses e em outros aspectos, o composto de metalloceno ligado em ponte pode conter um substituinte de arila (por exemplo, um grupo fenila) no átomo de ligação em ponte. De modo adicional ou alternativo, o composto de metalloceno ligado em ponte pode conter um substituinte de alquenila, por exemplo, no átomo de ligação em ponte, e/ou no grupo fluorenila e/ou no grupo ciclopentadienila ou indenila.

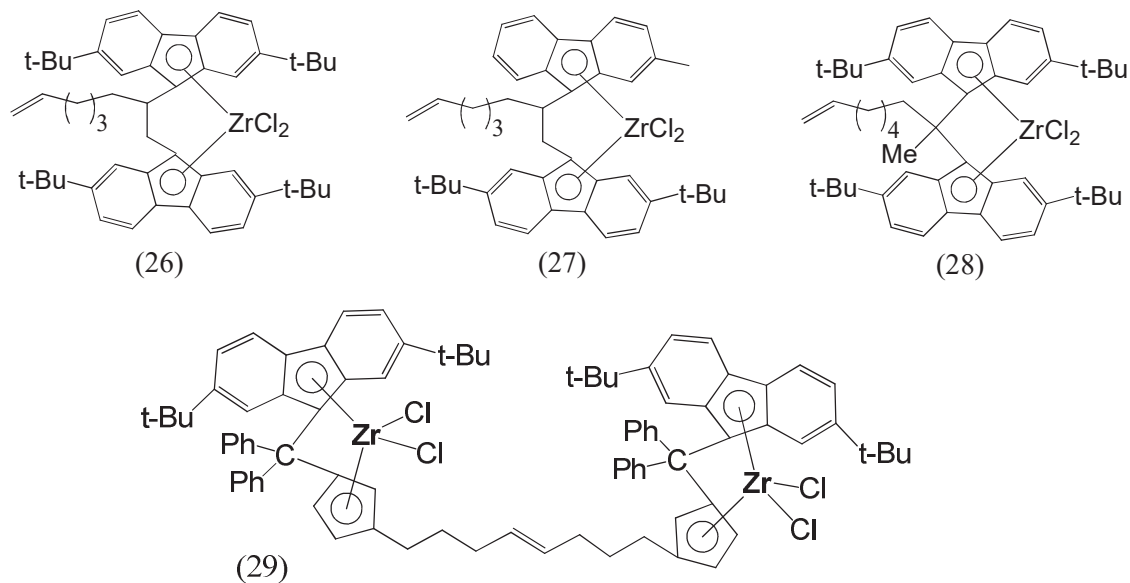
[0071] Os exemplos ilustrativos e não limitantes de compostos de metalloceno ligados em ponte que são adequados para uso como um segundo composto de metalloceno podem incluir os compostos a seguir (Me = metil, Ph = fenil; t-Bu = terc-butila):





e semelhantes, assim como combinações dos mesmos.

[0072] Os exemplos adicionais de compostos de metalloceno ligados em ponte que são adequados para uso como um segundo composto de metalloceno podem incluir, mas não de modo limitado, os compostos a seguir:



e semelhantes, assim como combinações dos mesmos.

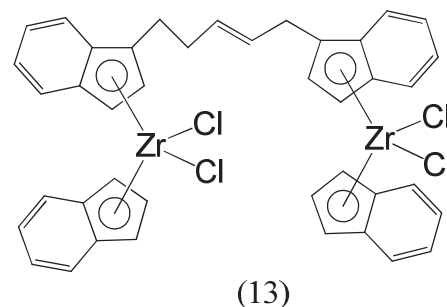
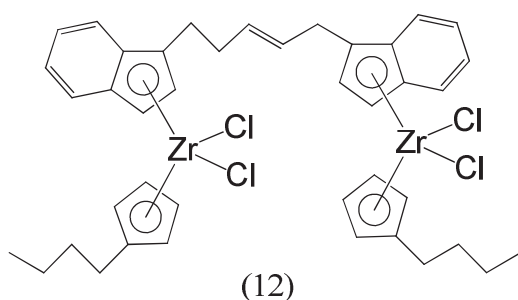
[0073] O segundo composto de metalloceno não é limitado somente aos compostos de metalloceno ligados em ponte tais como descrito acima. Outros compostos de metalloceno ligados em ponte adequados são revelados no documento de patente nº U.S. 7.026.494, nº U.S. 7.041.617, nº U.S. 7.226.886,

nº U.S. 7.312.283, nº U.S. 7.517.939 e nº U.S. 7.619.047, que são incorporados no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0074] Em certos aspectos dessa invenção, o sistema de catalisador pode conter um segundo composto de metaloceno, em adição ao composto de meio metaloceno de titânio e o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno não ligado em ponte. Em um aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em zircônio ou háfnio não ligado em ponte e/ou um composto de metaloceno dinuclear com base em zircônio ou háfnio não ligado em ponte. Em outro aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em zircônio ou háfnio não ligado em ponte que contém dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila ou um grupo ciclopentadienila e indenila. Em outro aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em zircônio ou háfnio não ligado em ponte que contém dois grupos ciclopentadienila. Em ainda outro aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em zircônio ou háfnio não ligado em ponte que contém dois grupos indenila. Em ainda outro aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em zircônio ou háfnio não ligado em ponte que contém um grupo ciclopentadienila e indenila.

[0075] Em um aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno com base em zircônio não ligado que contém dois grupos ciclopentadienila, dois grupos indenila, ou um grupo ciclopentadienila e indenila, enquanto que em outro aspecto, o segundo composto de metaloceno pode compreender um composto de metaloceno não ligado em ponte dinuclear com um grupo de ligação alquenila.

[0076] Os exemplos ilustrativos e não limitantes de compostos de metaloceno não ligados em ponte que são adequados para uso como o segundo composto de metaloceno pode incluir os compostos a seguir (Ph = fenil):



e semelhantes, assim como combinações dos mesmos.

SUPORTES DE ATIVADOR

[0078] A presente invenção abrange várias composições de catalisador que contêm um suporte de ativador. Em um aspecto, o suporte de ativador pode compreender um óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétron. De modo alternativo, em outro aspecto, o suporte de ativador pode compreender um óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétron, sendo que o óxido sólido contém um íon de metal de ácido de Lewis. Os exemplos não limitantes de suportes de ativador adequados são revelados, por exemplo, nos documentos de patente nº U.S. 7.294.599, nº U.S. 7.601.665, nº U.S. 7.884.163, nº U.S. 8.309.485, nº U.S. 8.623.973 e nº U.S. 8.703.886, que são incorporados no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[0079] O óxido sólido pode abranger materiais de óxido tais como alumina, “óxidos misturados” dos mesmos tais como sílica-alumina, revestimentos de um óxido em outro, e combinações e misturas dos mesmos. Os óxidos misturados tais como sílica-alumina podem ser uma ou múltiplas fases químicas com mais do que um metal combinado com oxigênio para formar o óxido sólido. Os exemplos de óxidos misturados que podem ser usados para formar um suporte de ativador, seja de modo único ou em combinação, podem incluir, mas não de modo limitado, sílica-alumina, sílica-titânia, sílica-zircônia, alumina-titânia, alumina-zircônia, aluminato de zinco, alumina-bória, sílica-bória, aluminofosfato-sílica, titânia-zircônia e semelhantes. O óxido sólido usado no presente documento também pode abranger materiais de óxido tais como alumina revestida em sílica, conforme descrito no documento de patente nº U.S.

7.884.163.

[0080] Consequentemente, em um aspecto, o óxido sólido pode compreender sílica, alumina, sílica-alumina, alumina revestida em sílica, fosfato de alumínio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titânia, sílica-titânia, zircônia, sílica-zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, qualquer óxido misturado dos mesmos, ou qualquer combinação dos mesmos. Em outro aspecto, o óxido sólido pode compreender alumina, sílica-alumina, alumina revestida em sílica, fosfato de alumínio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titânia, sílica-titânia, zircônia, sílica-zircônia, magnésia, bória ou óxido de zinco, assim como qualquer óxido misturado dos mesmos, ou qualquer mistura dos mesmos. Em outro aspecto, o óxido sólido pode compreender sílica, alumina, titânia, zircônia, magnésia, bória, óxido de zinco, qualquer óxido misturado dos mesmos, ou qualquer combinação dos mesmos. Em ainda outro aspecto, o óxido sólido pode compreender sílica-alumina, alumina revestida em sílica, sílica-titânia, sílica-zircônia, alumina-bória ou qualquer combinação dos mesmos. Em ainda outro aspecto, o óxido sólido pode compreender alumina, sílica-alumina, alumina revestida em sílica, ou qualquer mistura dos mesmos; de modo alternativo, alumina; de modo alternativo, sílica-alumina; ou de modo alternativo, alumina revestida em sílica.

[0081] Os materiais de óxido sólido de alumínio revestido de sílica ou sílica-alumina que podem ser usados podem ter um teor de sílica de cerca de 5 a cerca de 95% em peso. Em um aspecto, o teor de sílica desses óxidos sólidos pode ser de cerca de 10 a cerca de 80%, ou de cerca de 20% a cerca de 70%, de sílica em peso. Em outro aspecto, tais materiais podem ter teores de sílica na faixa de cerca de 15% a cerca de 60%, ou de cerca de 25% a cerca de 50%, de sílica em peso. Os óxidos sólidos contemplados no presente documento podem ter qualquer área de superfície, volume de poro e tamanho de partícula adequados, conforme seria reconhecido por aqueles versados na técnica.

[0082] O componente de retirada de elétron usado para tratar o óxido sólido pode ser qualquer componente que aumenta a acidez de Lewis ou

Brønsted do óxido sólido mediante um tratamento (em comparação com o óxido sólido que não é tratado com pelo menos um ânion de retirada de elétron). De acordo com um aspecto, o componente de retirada de elétron pode ser um ânion de retirada de elétron derivado de um sal, um ácido ou outro composto, tal como um composto orgânico volátil, que serve como uma fonte ou um precursor para esse ânion. Os exemplos de ânions de retirada de elétron podem incluir, mas não de modo limitado, sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fluorossulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, tungstato, molibdato, e semelhantes, inclusive misturas e combinações dos mesmos. Além disso, outros compostos iônicos ou não iônicos que servem como fontes para esses ânions de retirada de elétron também podem ser empregados. É contemplado que o ânion de retirada de elétron pode ser, ou pode compreender, fluoreto, cloreto, brometo, fosfato, triflato, bissulfato, ou sulfato, e semelhantes, ou qualquer combinação dos mesmos, em alguns aspectos fornecidos no presente documento. Em outros aspectos, o ânion de retirada de elétron pode compreender sulfato, bissulfato, fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, fluorossulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, e semelhantes, ou combinações dos mesmos. Ainda, em outros aspectos, o ânion de retirada de elétron pode compreender fluoreto e/ou sulfato.

[0083] O suporte de ativador geralmente pode conter de cerca de 1 a cerca de 25% em peso do ânion de retirada de elétron, com base no peso do suporte de ativador. Em aspectos em particular fornecidos no presente documento, o suporte de ativador pode conter de cerca de 1 a cerca de 20% em peso, de cerca de 2 a cerca de 20% em peso, de cerca de 3 a cerca de 20% em peso, de cerca de 2 a cerca de 15% em peso, de cerca de 3 a cerca de 15% em peso, de cerca de 3 a cerca de 12% em peso, ou de cerca de 4 a cerca de 10% em peso, do ânion de retirada de elétron, com base no peso total do suporte de ativador.

[0084] Em um aspecto, o suporte de ativador pode compreender amina fluoretada, amina clorada, alumina bromada, alumina sulfatada, sílica-alumina

fluoretada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina bromada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada, sílica-titânia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada, e semelhantes, assim como qualquer mistura ou combinação dos mesmos. Em outro aspecto, o suporte de ativador empregado nos sistemas de catalisador descritos no presente documento pode ser, ou pode compreender, um óxido sólido fluoretado e/ou um óxido sólido sulfatado, cujos exemplos não limitantes podem incluir amina fluoretada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, e semelhantes, assim como combinações dos mesmos. Em ainda outro aspecto, o suporte de ativador pode compreender amina fluoretada; de modo alternativo, amina clorada; de modo alternativo, alumina sulfatada; de modo alternativo, sílica-alumina fluoretada; de modo alternativo, sílica-alumina sulfatada; de modo alternativo, sílica-zircônia fluoretada; de modo alternativo, sílica-zircônia clorada; de modo alternativo, alumina revestida com sílica sulfatada; ou de modo alternativo, alumina revestida com sílica fluoretada. Em alguns aspectos, o suporte de ativador pode compreender um óxido sólido fluoretado, embora em outros aspectos o suporte de ativador possa compreender um óxido sólido sulfatado.

[0085] Vários processos podem ser usados para formar suportes de ativador úteis na presente invenção. Os métodos de colocar em contato o óxido sólido com o componente de retirada de elétron, componentes de retirada de elétron adequados e quantidades de adição, impregnação com metais ou íons de metal (por exemplo, zinco, níquel, vanádio, titânio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, zircônio, e semelhantes, ou combinações dos mesmos), e vários procedimentos e várias condições de calcinação são revelados, por exemplo, nos documentos de patente nº U.S. 6.107.230, nº U.S. 6.165.929, nº U.S. 6.294.494, nº U.S. 6.300.271, nº U.S. 6.316.553, nº U.S.

6.355.594, nº U.S. 6.376.415, nº U.S. 6.388.017, nº U.S. 6.391.816, nº U.S. 6.395.666, nº U.S. 6.524.987, nº U.S. 6.548.441, nº U.S. 6.548.442, nº U.S. 6.576.583, nº U.S. 6.613.712, nº U.S. 6.632.894, nº U.S. 6.667.274, nº U.S. 6.750.302, nº U.S. 7.294.599, nº U.S. 7.601.665, nº U.S. 7.884.163, e nº U.S. 8.309.485, que são incorporados no presente documento a título de referência em sua totalidade. Outros processos e procedimentos adequados para preparar suportes de ativador (por exemplo, óxidos sólidos fluoretados, óxidos sólidos sulfatados, etc.) conforme bem conhecido por aqueles versados na técnica.

COCATALISADORES

[0086] Em certos aspectos direcionados a composições de catalisador que contêm um cocatalisador, o cocatalisador pode compreender um composto de hidrocarbila de metal, cujos exemplos incluem compostos de hidrocarbila de metal não haleto, compostos de haleto de hidrocarbila de metal, compostos de alquila de metal não haleto, compostos de haleto de alquila de metal, e assim em diante. O grupo hidrocarbila (ou grupo alquila) pode ser qualquer grupo hidrocarbila (ou alquila) revelado no presente documento. Ademais, em alguns aspectos, o metal da hidrocarbila de metal pode ser um metal de grupo 1, 2, 11, 12, 13 ou 14; de modo alternativo, um metal de grupo 13 ou 14; ou de modo alternativo, um metal de grupo 13. Por isso, em alguns aspectos, o metal da hidrocarbila de metal (um haleto de hidrocarbila de metal ou de hidrocarbila de metal não haleto) pode ser lítio, sódio, potássio, rubídio, célio, berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, zinco, cádmio, boro, alumínio ou estanho; de modo alternativo, lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, zinco, boro, alumínio ou estanho; de modo alternativo, lítio, sódio ou potássio; de modo alternativo, magnésio ou cálcio; de modo alternativo, lítio; de modo alternativo, sódio; de modo alternativo, potássio; de modo alternativo, magnésio; de modo alternativo, cálcio; de modo alternativo, zinco; de modo alternativo, boro; de modo alternativo, alumínio; ou de modo alternativo, estanho. Em alguns aspectos, o metal hidrocarbila ou metal alquila, com ou sem um haleto, pode compreender uma alquila ou hidrocarbila de lítio, uma alquila ou hidrocarbila de magnésio, uma

alquila ou hidocarbila de boro, uma alquila ou hidocarbila de zinco ou uma alquila ou hidocarbila de alumínio.

[0087] Em aspectos em particular direcionados a composições de catalisador que contêm um cocatalisador (por exemplo, o ativador pode compreender um óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétron), o cocatalisador pode compreender um composto de aluminoxano, um composto de organoboro ou organoborato, um composto iônico ionizante, um composto de organoalumínio, um composto de organozinco, um composto de organomagnésio, ou um composto de organolítio, e isso inclui quaisquer combinações desses materiais. Em um aspecto, o cocatalisador pode compreender um composto de organoalumínio. Em outro aspecto, o cocatalisador pode compreender um composto de aluminoxano, um composto de organoboro ou organoborato, um composto iônico ionizante, um composto de organozinco, um composto de organomagnésio, um composto de organolítio, ou qualquer combinação dos mesmos. Em ainda outro aspecto, o cocatalisador pode compreender um composto de aluminoxano; de modo alternativo, um composto de organoboro ou organoborato; de modo alternativo, um composto iônico ionizante; de modo alternativo, um composto de organozinco; de modo alternativo, um composto de organomagnésio; ou de modo alternativo, um composto de organolítio.

[0088] Os exemplos específicos não limitantes dos compostos de organoalumínio adequados podem incluir trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), tri-n-propilalumínio (TNPA), tri-n-butilalumínio (TNBA), triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, e semelhantes, ou combinações dos mesmos. Os exemplos representativos e não limitantes de aluminoxanos incluem metilaluminoxano, metilaluminoxano modificado, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-

pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano, e semelhantes, ou qualquer combinação dos mesmos. Os exemplos representativos e não limitantes de compostos de organoboro/organoborato incluem tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbênio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de lítio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbênio, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro, e semelhantes, ou misturas dos mesmos.

[0089] Os exemplos de compostos iônicos de ionização podem incluir, mas não de modo limitado, os compostos a seguir: tetrakis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amônio, tetrakis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amônio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amônio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amônio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amônio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amônio, tetrakis(p-tolil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis(m-tolil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis(p-tolil)borato de trifenilcarbênio, tetrakis(m-tolil)borato de trifenilcarbênio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbênio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbênio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbênio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbênio, tetrakis(p-tolil)borato de tropílio, tetrakis(m-tolil)borato de tropílio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de tropílio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de tropílio, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropílio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropílio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de lítio, tetrafenilborato de lítio, tetrakis(p-tolil)borato de lítio, tetrakis(m-tolil)borato de lítio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de lítio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de lítio, tetrafluoroborato de lítio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de sódio, tetrafenilborato de sódio, tetrakis(p-

tolil)borato de sódio, tetrakis(m-tolil)borato de sódio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de sódio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de sódio, tetrafluoroborato de sódio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de potássio, tetrafenilborato de potássio, tetrakis(p-tolil)borato de potássio, tetrakis(m-tolil)borato de potássio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)borato de potássio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)borato de potássio, tetrafluoroborato de potássio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de lítio, tetrafenilaluminato de lítio, tetrakis(p-tolil)aluminato de lítio, tetrakis(m-tolil)aluminato de lítio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de lítio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de lítio, tetrafluoroaluminato de lítio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de sódio, tetrafenilaluminato de sódio, tetrakis(p-tolil)aluminato de sódio, tetrakis(m-tolil)aluminato de sódio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sódio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sódio, tetrafluoroaluminato de sódio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de potássio, tetrafenilaluminato de potássio, tetrakis(p-tolil)aluminato de potássio, tetrakis(m-tolil)aluminato de potássio, tetrakis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potássio, tetrakis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potássio, tetrafluoroaluminato de potássio, e semelhantes, ou combinações dos mesmos.

[0090] Os compostos exemplificativos de organozinco que podem ser usados como cocatalisadores podem incluir, mas não de modo limitado, dimetilzinco, dietilzinco, dipropilzinco, dibutilzinco, dineopentilzinco, di(trimetilsilila)zinco, di(trietilsilila)zinco, di(triisopropilsilila)zinco, di(trifenilsilila)zinco, di(alildimetilsilila)zinco, di(trimetilsililmetil)zinco e semelhantes, ou combinações dos mesmos.

[0091] De modo similar, os compostos exemplificativos de organomagnésio podem incluir, mas não de modo limitado, dimetilmagnésio, dietilmagnésio, dipropilmagnésio, dibutilmagnésio, dineopentilmagnésio, di(trimetilsililmetil)magnésio, cloreto de metilmagnésio, cloreto de etilmagnésio, cloreto de propilmagnésio, cloreto de butilmagnésio, cloreto de neopentilmagnésio, cloreto de trimetilsililmetilmagnésio, brometo de

metilmagnésio, brometo de etilmagnésio, brometo de propilmagnésio, brometo de butilmagnésio, brometo de neopentilmagnésio, brometo de trimetilsililmetilmagnésio, iodeto de metilmagnésio, iodeto de etilmagnésio, iodeto de propilmagnésio, iodeto de butilmagnésio, iodeto de neopentilmagnésio, iodeto de trimetilsililmetilmagnésio, etóxido de metilmagnésio, etóxido de etilmagnésio, etóxido de propilmagnésio, etóxido de butilmagnésio, etóxido de neopentilmagnésio, etóxido de trimetilsililmetilmagnésio, propóxido de metilmagnésio, propóxido de etilmagnésio, propóxido de propilmagnésio, propóxido de butilmagnésio, propóxido de neopentilmagnésio, propóxido de trimetilsililmetilmagnésio, fenóxido de metilmagnésio, fenóxido de etilmagnésio, fenóxido de propilmagnésio, fenóxido de butilmagnésio, fenóxido de neopentilmagnésio, fenóxido de trimetilsililmetilmagnésio, e semelhantes, ou qualquer combinações dos mesmos.

[0092] Da mesma forma, os compostos exemplificativos de organólítio podem incluir, mas não de modo limitado, metil-lítio, etil-lítio, propil-lítio, butil-lítio (por exemplo, t-butil-lítio), neopentil-lítio, trimetilsililmetil-lítio, fenil-lítio, tolil-lítio, xilil-lítio, benzil-lítio, (dimetilfenil)metil-lítio, alil-lítio, e semelhantes, ou combinações dos mesmos.

[0093] Os cocatalisadores que podem ser usados nas composições de catalisador dessa invenção não são limitados aos cocatalisadores descritos acima. Outros cocatalisadores adequados conforme bem conhecido por aqueles versados na técnica inclusive, por exemplo, os mesmos no documento de patente nº U.S. 3.242.099, nº U.S. 4.794.096, nº U.S. 4.808.561, nº U.S. 5.576,259, nº U.S. 5.807.938, nº U.S. 5.919.983, nº U.S. 7.294.599, nº U.S. 7.601.665, nº U.S. 7.884.163, nº U.S. 8.114.946, e nº U.S. 8.309.485, que são incorporados no presente documento a título de referência em sua totalidade.

MONÔMEROS DE OLEFINA

[0094] Os reagentes insaturados que podem ser empregados com as composições de catalisador e os processos de polimerização dessa invenção tipicamente podem incluir compostos de olefina que tem de 2 a 30 átomos de

carbono por molécula e que tem pelo menos uma ligação dupla olefínica. Essa invenção abrange homoprocessos de polimerização com o uso de uma única olefina tal como etileno ou propileno, assim como reações de copolimerização, terpolimerização, etc., com o uso de um monômero de olefina com pelo menos um composto olefínico diferente. Por exemplo, os copolímeros de etileno, terpolímeros, etc., resultantes geralmente podem conter uma quantidade maior de etileno (>50 percentual em mol) e uma quantidade menor de um comonômero (<50 percentual em mol), embora isso não seja uma exigência. Os comonômeros que podem ser copolimerizados com etileno frequentemente podem ter de 3 a 20 átomos de carbono, ou de 3 a 10 átomos de carbono, em sua cadeia molecular.

[0095] As olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminais (α), internas, lineares, ramificadas, substituídas, não substituídas, funcionalizadas, e não funcionalizadas podem ser empregadas nessa invenção. Por exemplo, os compostos insaturados típicos que podem ser polimerizados com as composições de catalisador dessa invenção podem incluir, mas não de modo limitado, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, os quatro octenos normais (por exemplo, 1-octeno), os quatro nonenos normais, os cinco decenos normais, e semelhantes, ou misturas de dois ou mais desses compostos. As olefinas cíclicas e bicíclicas que incluem, mas não de modo limitado, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno e semelhantes, também podem ser polimerizados conforme descrito no presente documento. O estireno também pode ser empregado como um monômero na presente invenção. Em um aspecto, o monômero de olefina pode compreender uma olefina C_2 a C_{20} ; de modo alternativo, uma alfa-olefina C_2 a C_{20} ; de modo alternativo, uma olefina C_2 a C_{10} ; de modo alternativo, uma alfa-olefina C_2 a C_{10} ; de modo alternativo, o monômero de olefina pode compreender etileno; ou de modo alternativo, o monômero de olefina pode compreender propileno.

[0096] Quando um copolímero (ou de modo alternativo, um termopolímero) é desejado, o monômero de olefina e o comonômero de olefina podem compreender independentemente, por exemplo, uma alfa-olefina C₂ a C₂₀. Em alguns aspectos, o monômero de olefina pode compreender etileno ou propileno, que é copolimerizado com pelo menos um comonômero (por exemplo, uma alfa-olefina C₂ a C₂₀, uma alfa-olefina C₃ a C₂₀, etc.). De acordo com um aspecto dessa invenção, o monômero de olefina usado no processo de polimerização pode compreender etileno. Nesse aspecto, os exemplos de comonômeros de olefina adequados podem incluir, mas não de modo limitado, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, e semelhantes, ou combinações dos mesmos. De acordo com outro aspecto da presente invenção, o monômero de olefina pode compreender etileno, e o comonômero pode compreender uma alfa-olefina C₃ a C₁₀; de modo alternativo, o comonômero pode compreender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, ou qualquer combinação dos mesmos; de modo alternativo, o comonômero pode compreender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, ou qualquer combinação dos mesmos; de modo alternativo, o comonômero pode compreender 1-buteno; de modo alternativo, o comonômero pode compreender 1-hexeno; ou de modo alternativo, o comonômero pode compreender 1-octeno.

[0097] Geralmente, a quantidade de um comonômero introduzido em um sistema de reator de polimerização a fim de produzir um copolímero pode ser de cerca de 0,01 a cerca de 50 por cento em peso do comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. De acordo com outro aspecto da presente invenção, a quantidade de um comonômero introduzido em um sistema de reator de polimerização pode ser de cerca de 0,01 a cerca de 40 por cento em peso de um comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. Em ainda outro aspecto, a quantidade de um comonômero introduzido em um sistema de reator de polimerização pode ser de cerca de 0,1

a cerca de 35 por cento em peso de um comonômero com base no peso total do monômero e comonômero. Ainda, em outro aspecto, a quantidade de um comonômero introduzido em um sistema de reator de polimerização pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso um comonômero com base no peso total do monômero e comonômero.

[0098] Embora não se destine a ser limitado por essa teoria, sendo que as olefinas ramificadas, substituídas ou funcionalizadas são usadas como reagentes, acredita-se que um obstáculo estérico pode impedir e/ou tornar lento o processo de polimerização. Assim, não seria esperado que a porção (ou as porções) ramificada (ou ramificadas) e/ou cíclica (ou cíclicas) da olefina que removeu um pouco da ligação dupla carbono-carbono prejudicaria a reação da maneira que os mesmos substituintes de olefina situados mais próximos à ligação dupla carbono-carbono podem.

[0099] De acordo com um aspecto da presente invenção, pelo menos um monômero/reagente pode ser etileno (ou propileno), então a reação de polimerização pode ser uma homopolimerização que envolve apenas etileno (ou propileno), ou uma copolimerização com uma olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, linear, ramificada, substituída ou não substituída diferente. Além disso, as composições de catalisador dessa invenção podem ser usadas na polimerização de compostos de diolefina inclusive, mas não de modo limitado, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno e 1,5-hexadieno.

AS COMPOSIÇÕES DE CATALISADOR

[00100] Em alguns aspectos, a presente invenção emprega composições de catalisador que contêm um composto de titânio de meio metaloceno (opcionalmente, um segundo composto de metaloceno) e um suporte de ativador (um ou mais do que um). Essas composições de catalisador podem ser utilizadas a fim de produzir poliolefinas – homopolímeros, copolímeros, e semelhantes – para uma variedade de aplicações de uso final. Os compostos de titânio de meio metaloceno e segundos compostos de metaloceno opcionais são discutidos acima no presente documento. Em

aspectos da presente invenção, é contemplado que a composição de catalisador pode conter mais do que um composto de titânio de meio metaloceno e/ou mais do que um segundo composto de metaloceno. Além disso, compostos catalíticos adicionais – que não sejam os mesmos especificados como um composto de titânio de meio metaloceno ou um segundo composto de metaloceno – podem ser empregados nas composições de catalisador e/ou nos processos de polimerização, desde que o composto catalítico adicional não desvie das vantagens reveladas no presente documento. Adicionalmente, mais do que um suporte de ativador também pode ser utilizado.

[00101] Geralmente, as composições de catalisador da presente invenção compreendem um composto de titânio de meio metaloceno que tem a fórmula (I) (por exemplo, a fórmula (II) ou (III)) e um suporte de ativador (por exemplo, um óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétron). Os suportes de ativador úteis na presente invenção são revelados no presente documento. Opcionalmente, tais composições de catalisador podem adicionalmente compreender um ou mais do que um segundo composto (ou segundos compostos) de metaloceno, e/ou pode adicionalmente compreender um ou mais do que um composto (ou compostos) de cocatalisador (cocatalisadores adequados, tais como os compostos de organoalumínio, também são discutidos no presente documento). Assim, uma composição de catalisador dessa invenção pode compreender um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador e um composto de organoalumínio (e opcionalmente, um segundo composto de metaloceno). Por exemplo, o suporte de ativador pode compreender (ou consistir essencialmente em, ou consistir em) amina fluoretada, amina clorada, alumina bromada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina bromada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada, sílica-titânia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada, e semelhantes, ou combinações dos mesmos; ou

de modo alternativo, um óxido sólido fluoretado e/ou um óxido sólido sulfatado. Adicionalmente, o composto de organoalumínio podem compreender (ou consistir essencialmente em, ou consistir em) trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, e semelhantes, ou combinações dos mesmos. Consequentemente, uma composição de catalisador consistente com os aspectos da invenção pode compreender (ou consistir essencialmente em, ou consistir em) um composto de titânio de meio metaloceno; alumina sulfatada (ou sílica-alumina fluoretada, ou alumina revestida com sílica fluoretada); e trietilalumínio (ou triisobutilalumínio). Opcionalmente, os sistemas de catalisador duplo podem conter um composto de titânio de meio metaloceno e um segundo composto de metaloceno, conforme descrito no presente documento.

[00102] Em um aspecto, uma composição de catalisador da presente invenção pode compreender um composto de titânio de meio metaloceno que tem a fórmula (II) ou (III), um óxido sólido fluoretado, e opcionalmente, um cocatalisador, tal como um composto de organoalumínio. Ainda, em outro aspecto, uma composição de catalisador da presente invenção pode compreender um composto de titânio de meio metaloceno que tem a fórmula (II) ou (III), um óxido sólido sulfatado, e opcionalmente, um cocatalisador, tal como um composto de organoalumínio. Adicionalmente, um segundo composto de metaloceno pode ser incluído nessas composições de catalisador, se desejado.

[00103] Em outro aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição de catalisador que compreende um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador e um composto de organoalumínio, em que essa composição de catalisador é substancialmente livre de aluminóxanos, compostos de organoboro ou organoborato, compostos iônicos de ionização, e/ou outros materiais similares; de modo alternativo, substancialmente livres de aluminóxanos; de modo alternativo, substancialmente livres ou compostos de organoboro ou organoborato; ou de modo alternativo, substancialmente livres de

compostos iônicos de ionização. Nesses aspectos, a composição de catalisador tem uma atividade de catalisador, discutido abaixo, na ausência desses materiais adicionais. Por exemplo, uma composição de catalisador da presente invenção pode consistir essencialmente em um composto de titânio de meio metalloceno, um suporte de ativador e um composto de organoalumínio, em que nenhum outro material está presente na composição de catalisador que pode aumentar/diminuir a atividade da composição de catalisador em mais do que cerca de 10% da atividade de catalisador da composição de catalisador na ausência dos ditos materiais.

[00104] No entanto, em outros aspectos dessa invenção, esses cocatalisadores podem ser empregados. Por exemplo, uma composição de catalisador que compreende um composto de titânio de meio metalloceno e um suporte de ativador pode adicionalmente compreender um cocatalisador opcional. Os cocatalisadores adequados nesse aspecto podem incluir, mas não de modo limitado, compostos de aluminoxano, compostos de organoboro ou organoborato, compostos iônicos de ionização, compostos de organoalumínio, compostos de organozinco, compostos de organomagnésio, compostos de organolítio, e semelhantes, ou qualquer combinação dos mesmos; ou de modo alternativo, compostos de organoalumínio, compostos de organozinco, compostos de organomagnésio, compostos de organolítio, ou qualquer combinação dos mesmos. Mais do que um cocatalisador pode estar presente na composição de catalisador.

[00105] Em um aspecto em particular contemplado no presente documento, a composição de catalisador é uma composição de catalisador que compreende um suporte de ativador (um ou mais do que um) e apenas um composto de titânio de meio metalloceno. Nesses e em outros aspectos, a composição de catalisador pode compreender um suporte de ativador que compreende um óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétron, apenas um composto de titânio de meio metalloceno, e um cocatalisador (um ou mais do que um), tais como um composto de organoalumínio.

[00106] Essa invenção abrange adicionalmente os métodos para fazer essas composições de catalisador, tal como, por exemplo, colocar em contato os respectivos componentes de catalisador em qualquer ordem ou sequência. Em um aspecto, a composição de catalisador pode ser produzida por um processo que compreende colocar em contato o composto de titânio de meio metaloceno e o suporte de ativador, enquanto que em outro aspecto, a composição de catalisador pode ser produzida por um processo que compreende colocar em contato, em qualquer ordem, o composto de titânio de meio metaloceno, o suporte de ativador e o cocatalisador.

[00107] Geralmente, a taxa de peso de composto de organoalumínio para suporte de ativador pode estar em uma faixa de cerca de 10:1 a cerca de 1:1.000. Se mais do que um composto de organoalumínio e/ou mais do que um suporte de ativador são empregados, essa taxa tem como base o peso total de cada respectivo componente. Em outro aspecto, a taxa de peso do composto de organoalumínio para o suporte de ativador pode ser em uma faixa de cerca de 3:1 a cerca de 1:100, ou de cerca de 1:1 a cerca de 1:50.

[00108] Em alguns aspectos dessa invenção, a taxa de peso de composto de titânio de meio metaloceno para suporte de ativador pode estar em uma faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:1.000.000. Se mais do que um composto de titânio de meio metaloceno e/ou mais do que um suporte de ativador é/são empregado, essa taxa tem como base os pesos totais dos respectivos componentes. Em outro aspecto, essa uma taxa de peso pode estar em uma faixa de cerca de 1:5 a cerca de 1:100.000, ou de cerca de 1:10 a cerca de 1:10.000. Ainda, em outro aspecto, a taxa de peso do composto de titânio de meio metaloceno para o suporte de ativador pode estar em uma faixa de cerca de 1:20 a cerca de 1:1.000.

[00109] As composições de catalisador da presente invenção geralmente têm uma atividade de catalisador maior do que cerca de 10 kg de polímero de etileno (homopolímero ou copolímero, conforme o contexto exigir) por grama do composto de titânio de meio metaloceno por hora (abreviado

kg/g/h). Em outro aspecto, a atividade de catalisador pode ser maior do que cerca de 25, maior do que cerca de 35, ou maior do que cerca de 40 kg/g/h. Em ainda outro aspecto, as composições de catalisador dessa invenção podem ser caracterizadas pelo fato de que têm uma atividade de catalisador maior do que cerca de 50, maior do que cerca de 100, ou maior do que cerca de 150 kg/g/h, e frequentemente pode estar na faixa de até 400, até 500, ou até 750 kg/g/h. Essas atividades são medidas sob condições de polimerização de pasta fluida, com um cocatalisador de triisobutilalumínio, com o uso de dibutano como o diluente, em uma temperatura de polimerização de 80 °C e uma pressão de reator de cerca de 2,34 MPa (340 psig). Adicionalmente, em alguns aspectos, o suporte de ativador pode compreender alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, ou alumina revestida com sílica fluoretada, embora não limitado aos mesmos.

[00110] Em aspectos dessa invenção em que a composição de catalisador contém um segundo composto de metaloceno, a taxa de peso do composto de titânio de meio metaloceno para o segundo composto de metaloceno (por exemplo, um metaloceno ligado em ponte, um metaloceno não ligado em ponte) na composição de catalisador pode ser em uma faixa de cerca de 10:1 a cerca de 1:10, de cerca de 8:1 a cerca de 1:8, de cerca de 5:1 a cerca de 1:5, de cerca de 4:1 a cerca de 1:4, de cerca de 3:1 a cerca de 1:3; de cerca de 2:1 a cerca de 1:2, de cerca de 1,5:1 a cerca de 1:1,5, de cerca de 1,25:1 a cerca de 1:1,25, ou de cerca de 1,1:1 a cerca de 1:1,1.

PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

[00111] As composições de catalisador da presente invenção podem ser usadas para polimerizar olefinas a fim de formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e semelhantes. Um tal processo para polimerizar olefinas na presença de uma composição de catalisador da presente invenção pode compreender colocar em contato a composição de catalisador com um monômero de olefina e opcionalmente um comonômero de olefina (uma ou mais) em um sistema de reator de polimerização sob condições de polimerização a fim de produzir um polímero de olefina, em que a composição de catalisador pode

compreender um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador e um cocatalisador opcional, e um segundo composto de metaloceno opcional. Os compostos de titânio de meio metaloceno, segundos compostos de metaloceno, suportes de ativador, e cocatalisadores adequados são discutidos no presente documento.

[00112] De acordo com um aspecto da invenção, o processo de polimerização pode empregar uma composição de catalisador que compreende um composto de titânio de meio metaloceno que tem a fórmula (II) ou (III) e um suporte de ativador. A composição de catalisador, opcionalmente, pode adicionalmente compreender um ou mais do que um composto ou compostos de organoalumínio (ou outro cocatalisador adequado), e/ou pode adicionalmente compreender um ou mais do que um segundo composto (ou segundos compostos) de metaloceno. Assim, um processo para polimerizar olefinas na presença de uma composição de catalisador pode empregar uma composição de catalisador que compreende um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um composto de organoalumínio. Em alguns aspectos, o suporte de ativador pode compreender (ou consistir essencialmente em, ou consistir em) amina fluoretada, amina clorada, alumina bromada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina bromada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada, sílica-titânia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada, e semelhantes, ou combinações dos mesmos; de modo alternativo, um óxido sólido fluoretado e/ou um óxido sólido sulfatado; de modo alternativo, um óxido sólido fluoretado; ou de modo alternativo, um óxido sólido sulfatado. Em alguns aspectos, o composto de organoalumínio podem compreender (ou consistir essencialmente em, ou consistir em) trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, e

semelhantes, ou combinações dos mesmos. Opcionalmente, os processos de polimerização consistente com os aspectos dessa invenção podem empregar um sistema de catalisador duplo que contém um composto de titânio de meio metaloceno e um segundo composto de metaloceno, conforme descrito no presente documento.

[00113] De acordo com outro aspecto da invenção, o processo de polimerização pode empregar uma composição de catalisador que compreende um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um cocatalisador opcional, em que o cocatalisador pode compreender um composto de aluminoxano, um composto de organoboro ou organoborato, um composto iônico ionizante, um composto de organoalumínio, um composto de organozinco, um composto de organomagnésio, ou um composto de organolítio, ou qualquer combinação dos mesmos. Por isso, os aspectos dessa invenção são direcionados a um processo para polimerizar olefinas na presença de uma composição de catalisador, sendo que o processo compreende colocar uma composição de catalisador em contato com um monômero de olefina e opcionalmente um comonômero de olefina (uma ou mais) sob condições de polimerização a fim de produzir um polímero de olefina, e a composição de catalisador pode compreender um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um composto de aluminoxano; de modo alternativo, um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um composto de organoboro ou organoborato; de modo alternativo, um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um composto iônico ionizante; de modo alternativo, um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um composto de organoalumínio; de modo alternativo, um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um composto de organozinco; de modo alternativo, um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um composto de organomagnésio; ou de modo alternativo, um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador, e um composto de organolítio. Além do mais, mais do que um cocatalisador pode

ser empregado, por exemplo, um composto de organoalumínio e um composto de aluminoxano, um composto de organoalumínio e um composto iônico ionizante, etc.

[00114] De acordo com outro aspecto da invenção, o processo de polimerização pode empregar uma composição de catalisador que compreende apenas um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador e um composto de organoalumínio.

[00115] As composições de catalisador da presente invenção são destinadas a qualquer método de polimerização de olefina com o uso de vários tipos de sistemas de reator de polimerização e reatores. O sistema de reator de polimerização pode incluir qualquer reator de polimerização capaz de polimerizar monômeros e comonômeros de olefina (um ou mais do que um comonômero) a fim de produzir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e semelhantes. Os vários tipos de reatores incluem os mesmos que podem ser chamados como um reator em batelada, reator de pasta fluida, um reator de fase de gás, um reator de solução, um reator de alta pressão, um reator tubular, um reator de autoclave, e semelhantes, ou combinações dos mesmos. As condições de polimerização adequadas são usadas para os vários tipos de reator. Os reatores de fase de gás podem compreender reatores de leito fluidizado ou reatores horizontais em estágios. Os reatores de pasta fluida podem compreender circuitos verticais ou horizontais. Os reatores de alta pressão podem compreender reatores de autoclave ou tubulares. Os tipos de reator podem incluir processos em batelada ou contínuos. Os processos contínuos podem usar descarga de produto intermitente ou contínua. Os processos podem também incluir um reciclo direto parcial ou completo de um monômero não reagido, comonômero não reagido e/ou um diluente.

[00116] Os sistemas de reator de polimerização da presente invenção podem compreender um tipo de reator em um sistema ou múltiplos reatores do mesmo tipo ou diferentes (por exemplo, um único reator, reator duplo, mais do que dois reatores). A produção de polímeros em múltiplos

reatores pode incluir muitos estágios em pelo menos dois reatores de polimerização separados interconectados por um dispositivo de transferência que torna possível transferir os polímeros resultantes do primeiro reator de polimerização para o segundo reator. As condições de polimerização desejadas em um dos reatores podem ser diferentes das condições de operação do outro reator (ou dos outros reatores). De modo alternativo, a polimerização em múltiplos reatores pode incluir a transferência manual de um polímero de um reator para reatores subsequentes para uma polimerização continuada. Os múltiplos sistemas de reator podem incluir qualquer combinação inclusive, mas não de modo limitado, múltiplos reatores em circuito, múltiplos reatores de fase de gás, uma combinação de reatores em circuito e de fase de gás, múltiplos reatores de alta pressão, ou uma combinação de reatores de alta pressão com circuito e/ou de fase de gás. Os múltiplos reatores podem ser operados em série, em paralelo, ou ambos. Conseqüentemente, a presente invenção abrange os sistemas de reator de polimerização que compreendem um único reator, que compreendem dois reatores, e que compreendem mais do que dois reatores. O sistema de reator de polimerização pode compreender um reator de pasta fluida, um reator de fase de gás, um reator de solução, em certos aspectos dessa invenção, assim como combinações de múltiplos reatores dos mesmos.

[00117] De acordo com um aspecto da invenção, o sistema de reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator de pasta fluida em circuito que compreende circuitos verticais ou horizontais. Um monômero, diluente, catalisador e comonômero podem ser continuamente alimentados em um reator em circuito em que uma polimerização ocorre. Geralmente, os processos contínuos podem compreender a introdução contínua de monômero/comonômero, um catalisador, e um diluente em um reator de polimerização e a remoção contínua desse reator de uma suspensão que compreende partículas de polímero e o diluente. O efluente de reator pode ser vaporizado para remover o polímero sólido dos líquidos que compreendem o diluente, monômero e/ou comonômero. Várias tecnologias podem ser usadas

para essa etapa de separação inclusive, mas não de modo limitado, vaporização que pode incluir qualquer combinação de adição de calor e redução de pressão, separação por ação ciclônica ou em um ciclone ou em hidrociclone, ou separação por centrifugação.

[00118] Um processo típico de polimerização de pasta fluida (também conhecido como o processo de formação de partícula) é revelado, por exemplo, nos documentos de patente nº U.S. 3.248.179, nº U.S. 4.501.885, nº U.S. 5.565.175, nº U.S. 5.575.979, nº U.S. 6.239.235, nº U.S. 6.262.191, e nº U.S. 6.833.415, em que cada um dos quais é incorporado no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[00119] Os diluentes adequados usados em polimerização de pasta fluida incluem, mas não de modo limitado, o monômero que é polimerizado e os hidrocarbonetos que são líquidos sob condições de polimerização. Os exemplos dos diluentes adequados incluem, mas não de modo limitado, os hidrocarbonetos tais como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, e n-hexano. Algumas reações de polimerização em circuito podem ocorrer sob condições em massa em que nenhum diluente é usado. Um exemplo é a polimerização de monômero de propileno como no documento de patente nº U.S. 5.455.314, que é incorporado a título de referência no presente documento em sua totalidade.

[00120] De acordo com ainda outro aspecto dessa invenção, o sistema de reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator de fase de gás. Tais sistemas podem empregar uma corrente de reciclo contínua que contém um ou mais monômeros continuamente submetidos a ciclo através de um leito fluidizado na presença do catalisador sob condições de polimerização. Uma corrente de reciclo pode ser retirada do leito fluidizado e reciclado de volta para o reator. Simultaneamente, o produto de polímero pode ser retirado do reator e um novo monômero ou um monômero fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. Tais reatores de fase de gás podem compreender um processo para uma polimerização de olefinas de

fase de gás de múltiplas etapas, em que as olefinas são polimerizadas na fase gasosa em pelo menos duas zonas de polimerização de fase de gás independentes enquanto alimenta um polímero que contém catalisador formado em uma primeira zona de polimerização para uma segunda zona de polimerização. Um tipo de reator de fase de gás está no documento de patente nº U.S. 5.352.749, nº U.S. 4.588.790, e nº U.S. 5.436.304, em que cada um dos quais é incorporado a título de referência em sua totalidade no presente documento.

[00121] De acordo com ainda outro aspecto da invenção, um reator de polimerização de alta pressão pode compreender um reator tubular ou um reator de autoclave. Os reatores tubulares podem ter muitas zonas em que monômeros frescos, iniciadores ou catalisadores são adicionados. O monômero pode ser arrastado em uma corrente gasosa inerte e introduzido em uma zona do reator. Os iniciadores, catalisadores e/ou componentes de catalisador podem ser arrastados em uma corrente gasosa e introduzidos em outra zona do reator. As fontes de gás podem ser entremisturadas para polimerização. Calor e pressão podem ser empregados apropriadamente para obter condições ótimas de reação de polimerização.

[00122] De acordo com um ainda outro aspecto da invenção, o sistema de reator de polimerização pode compreender um reator de polimerização de solução em que o monômero (e um comonômero, se usado) é colocado em contato com a composição de catalisador através de uma agitação adequada ou outros meios. Um carreador que compreende um diluente orgânico inerte ou monômero em excesso pode ser empregado. Se desejado, o monômero/comonômero pode ser levado na fase de vapor até um contato com o produto de reação catalítica, na presença ou ausência de material líquido. A zona de polimerização é mantida em temperaturas e pressões que irão resultar na formação de uma solução do polímero em um meio de reação. Uma agitação pode ser empregada para obter um controle de temperatura melhor e para manter uniformes as misturas de polimerização por toda a zona de

polimerização. Os meios adequados são utilizados para dissipar o calor exotérmico de polimerização.

[00123] Os sistemas de reator de polimerização adequados para a presente invenção podem adicionalmente compreender qualquer combinação de pelo menos um sistema de alimentação de material cru, pelo menos um sistema de alimentação para catalisador ou componentes de catalisador, e/ou pelo menos um sistema de recuperação de polímero. Os sistemas de reator adequados para a presente invenção podem adicionalmente compreender sistemas para purificação de matéria prima, preparação e armazenamento de catalisador, extrusão, arrefecimento de reator, recuperação de polímero, fracionamento, reciclo, armazenamento, carregamento, análise de laboratório e controle de processo.

[00124] As condições de polimerização que são controladas para eficiência e para fornecer propriedades de polímero desejadas podem incluir temperatura, pressão e as concentrações de vários reagentes. A temperatura de polimerização pode afetar uma produtividade de catalisador, um peso molecular de polímero e uma distribuição de peso molecular. Uma temperatura de polimerização adequada pode ser qualquer temperatura abaixo da temperatura de despolimerização de acordo com a equação de energia livre de Gibbs. Tipicamente, isso inclui de cerca de 60 °C a cerca de 280 °C, por exemplo, ou de cerca de 60 °C a cerca de 120 °C, dependendo do tipo de reator (ou de reatores) de polimerização. Em alguns sistemas de reator, a temperatura de polimerização geralmente pode estar em uma faixa de cerca de 65 °C a cerca de 110 °C, de cerca de 70 °C a cerca de 100 °C, de cerca de 70 °C a cerca de 95 °C, ou de cerca de 75 °C a cerca de 95 °C. Várias condições de polimerização podem ser mantidas substancialmente constante, por exemplo, para a produção de um grau em particular de polímero de olefina.

[00125] As pressões adequadas também irão variar de acordo com o reator e o tipo de polimerização. A pressão para polimerizações de fase líquida

em um reator em circuito é tipicamente menor do que 1.000 psig (6,9 MPa). A pressão para uma polimerização de fase de gás é normalmente em cerca de 200 a 500 psig (1,4 MPa a 3,4 MPa). Uma polimerização de alta pressão em reatores tubulares ou de autoclave é geralmente executada em cerca de 20.000 a 75.000 psig (138 a 517 MPa). Os reatores de polimerização podem também ser operados em uma região supercrítica que ocorre geralmente em temperaturas e pressões mais altas. Uma operação acima do ponto crítico de um diagrama de pressão/temperatura (fase supercrítica) pode oferecer vantagens.

[00126] Em um aspecto em particular, e de modo inesperado, um processo de polimerização pode compreender colocar uma composição de catalisador em contato com um monômero de olefina e, opcionalmente, um comonômero de olefina sob condições de polimerização a fim de produzir um polímero de olefina (por exemplo, um homopolímero ou copolímero de etileno) caracterizado por uma razão de Mw/Mn em uma faixa de cerca de 4 a cerca de 10 (ou de cerca de 5 a cerca de 9), uma razão de HLMI/MI em uma faixa de cerca de 15 a cerca de 75 (ou de cerca de 25 a cerca de 55), uma densidade em uma faixa de cerca de 0,89 a cerca de 0,97 g/cm³ (ou de cerca de 0,92 a cerca de 0,94 g/cm³), menos ou igual a cerca de 0,008 ramificações de cadeia longa (LCB) por 1.000 átomos de carbono total (ou menos ou igual a cerca de 0,003 LCB), e uma distribuição de comonômero convencional (por exemplo, a quantidade de ramificações de cadeia curta (SCB) por 1.000 átomos de carbono total do polímero em Mn é maior do que em Mz). A composição de catalisador utilizado nesse processo pode compreender um composto de titânio de meio metaloceno, um óxido sólido fluoretado (por exemplo, sílica-alumina fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, etc.) ou um óxido sólido de sulfato (por exemplo, alumina sulfatada, etc.), e um cocatalisador opcional (por exemplo, um composto de organoalumínio).

[00127] Os aspectos dessa invenção também são direcionados para processos de polimerização de olefina conduzidos na ausência de hidrogênio adicionado. Um processo de polimerização de olefina dessa invenção pode

compreender colocar uma composição de catalisador em contato com um monômero de olefina e opcionalmente um comonômero de olefina em um sistema de reator de polimerização sob condições de polimerização a fim de produzir um polímero de olefina, em que a composição de catalisador pode compreender um composto de titânio de meio metalloceno, um suporte de ativador, e um cocatalisador opcional, e em que o processo de polimerização é conduzido na ausência de hidrogênio adicionado (nenhum hidrogênio é adicionado ao sistema de reator de polimerização). Como uma pessoa de habilidade comum na técnica pode reconhecer, o hidrogênio pode ser gerado *in-situ* por composições de catalisador com base em metal de transição em vários processos de polimerização de olefina, e a quantidade gerada pode variar dependendo da composição de catalisador e do composto de metal de transição específicos empregados, o tipo de processo de polimerização usado, as condições de reação de polimerização utilizadas, e assim em diante.

[00128] Em outros aspectos, pode ser desejável conduzir o processo de polimerização na presença de uma certa quantidade de hidrogênio adicionado. Consequentemente, um processo de polimerização de olefina dessa invenção pode compreender colocar uma composição de catalisador em contato com um monômero de olefina e opcionalmente um comonômero de olefina em um sistema de reator de polimerização sob condições de polimerização a fim de produzir um polímero de olefina, em que a composição de catalisador compreende um composto de titânio de meio metalloceno, um suporte de ativador, e um cocatalisador opcional, e em que o processo de polimerização é conduzido na presença de hidrogênio adicionado (hidrogênio é adicionado ao sistema de reator de polimerização). Por exemplo, a taxa de hidrogênio para monômero de olefina no processo de polimerização pode ser controlada, frequentemente pela taxa de alimentação de hidrogênio para o monômero de olefina que entra no reator. A taxa de monômero de hidrogênio para olefina adicionada no processo pode ser controlada em uma taxa de peso que está em uma faixa de cerca de 25 ppm a cerca de 1.500 ppm, de cerca de 50 a cerca de

1.000 ppm, ou de cerca de 100 ppm a cerca de 750 ppm.

[00129] De modo inesperado, as composições de catalisador e os processos de polimerização da presente invenção podem ser muito mais sensíveis a hidrogênio do que sistemas e processos de catalisador comparáveis que empregam catalisadores de Ziegler. Em um aspecto, por exemplo, um aumento no índice de fusão do polímero de olefina com a adição de 150 ppm em peso de hidrogênio (de 0 a 150 ppm em peso de hidrogênio com base no monômero de olefina, com o uso das composições de catalisador e dos processos de polimerização descritos no presente documento) pode ser maior do que o aumento no índice de fusão de um polímero de olefina obtido com o uso de um sistema de catalisador do tipo Ziegler, sob as mesmas condições de polimerização. Por exemplo, o índice de fusão do polímero de olefina (por exemplo, um copolímero de etileno/1-hexeno) produzido pelo processo pode ter um aumento de índice de fusão de pelo menos cerca de 1 g/10 min, com base em um aumento de uma taxa de peso de hidrogênio:monômero (por exemplo, uma taxa de peso de hidrogênio:etileno) de 0 a 150 ppm em peso. Em alguns aspectos, esse aumento de hidrogênio pode resultar em um aumento de índice de fusão de pelo menos cerca de 1,2 g/10 min, de pelo menos cerca de 1,5 g/10 min, ou de pelo menos cerca de 2 g/10 min, e em alguns casos, até cerca de 3 g/10 min ou até cerca de 5 g/10 min.

[00130] Em alguns aspectos dessa invenção, a taxa de alimentação ou reagente de hidrogênio para monômero de olefina pode ser mantido substancialmente constante durante uma execução de polimerização para um grau de polímero em particular. Ou seja, a taxa de hidrogênio:monômero de olefina pode ser selecionada em uma taxa em particular em uma faixa de cerca de 5 ppm até cerca de 1.000 ppm ou próximo, e mantida na taxa de cerca de +/- 25% durante uma execução de polimerização. Por exemplo, se a taxa alvo for 100 ppm, então manter a taxa de hidrogênio:monômero de olefina substancialmente constante implicaria manter a taxa de alimentação entre cerca de 75 ppm e cerca de 125 ppm. Além disso, a adição de um comonômero (ou

comonômeros) pode ser, e geralmente é, substancialmente constante no decorrer de toda execução de polimerização para um grau de polímero em particular.

[00131] No entanto, em outros aspectos, é contemplado que um monômero, um comonômero (ou comonômeros) e/ou hidrogênio pode ser periodicamente pulsado no reator, por exemplo, em uma maneira similar à mesma empregada no documento de patente nº U.S. 5.739.220 e a publicação de patente nº U.S. 2004/0059070, cujas revelações são incorporadas no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[00132] Em um aspecto em particular, e de modo inesperado, a taxa de Mw/Mn do polímero de olefina produzido pelo processo pode diminuir conforme a quantidade de um composto de organozinco (por exemplo, dietilzinco) adicionada ao sistema de reator de polimerização aumenta. Por exemplo, a taxa de Mw/Mn do polímero produzido pelo processo na ausência do composto de organozinco pode ser maior do que o Mw/Mn de um polímero produzido pelo processo na presença do composto de organozinco, sob as mesmas condições de polimerização. De modo adicional ou alternativo, o peso molecular médio z (Mz) do polímero de olefina produzido pelo processo pode diminuir conforme a quantidade de um composto de organozinco (por exemplo, dietilzinco) adicionada ao sistema de reator de polimerização aumenta. Por exemplo, a Mz do polímero produzido pelo processo na ausência do composto de organozinco pode ser maior do que a Mz de um polímero produzido pelo processo na presença do composto de organozinco, sob as mesmas condições de polimerização. As mesmas condições de polimerização significam que todos os componentes usados para preparar os sistemas de catalisador são mantidos constantes (por exemplo, mesma qualidade/mesmo tipo de composto de meio metalloceno, mesma qualidade/mesmo tipo de cocatalisador, mesma qualidade/mesmo tipo de ativador, tal como alumina revestida com sílica fluoretada, etc.) e todas as condições de polimerização são mantidas constantes (por exemplo, mesma temperatura de polimerização, mesma pressão, etc.). Por

isso, a única diferença é a quantidade do composto de organozinco presente durante a polimerização.

[00133] A concentração dos reagentes que entram no sistema de reator de polimerização pode ser controlada a fim de produzir resinas com certas propriedades físicas e mecânicas. O produto de uso final proposto que será formado pela resina de polímero e o método para formar o mesmo produto finalmente pode determinar as propriedades e os atributos de polímero desejados. As propriedades mecânicas incluem testes de tensão, flexural, de impacto, de fluência, de estresse e relaxamento, e de dureza. As propriedades físicas incluem densidade, peso molecular, distribuição de peso molecular, temperatura de fusão, temperatura de transição de vidro, fusão de temperatura de medições de cristalização, de densidade, de estereorregularidade, de aumento de ruptura, de ramificação de cadeia longa e reológicas.

[00134] Essa invenção é também direcionada, e abrange, aos polímeros (por exemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina, homopolímeros de etileno, etc.) produzido através de qualquer um dos processos de polimerização revelados no presente documento. Os artigos de fabricação podem ser formados a partir dos polímeros, e/ou compreender os mesmos, produzidos de acordo com essa invenção.

OS POLÍMEROS E ARTIGOS

[00135] Os polímeros de olefina abrangidos no presente documento podem incluir qualquer polímero produzido a partir de qualquer monômero e comonômero de olefina descrito no presente documento. Por exemplo, o polímero de olefina pode compreender um homopolímero de etileno, um homopolímero de propileno, um copolímero de etileno (por exemplo, etileno/ α -olefina, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), um copolímero de propileno, um terpolímero de etileno, um terpolímero de propileno, e semelhantes, inclusive as combinações dos mesmos. Em um aspecto, o polímero de olefina pode ser um copolímero de etileno/1-buteno, um copolímero de etileno/1-hexeno, ou um copolímero de etileno/1-octeno, enquanto que em

outro aspecto, o polímero de olefina pode ser um copolímero de etileno/1-hexeno.

[00136] Se o polímero resultante produzido de acordo com a presente invenção for, por exemplo, um polímero de etileno, suas propriedades podem ser caracterizada por várias técnicas analíticas conhecidas e usadas na indústria de poliolefina. Os artigos de fabricação podem ser formados dos polímeros de etileno, e/ou compreender os mesmos, dessa invenção, cujas propriedades típicas são fornecidas abaixo.

[00137] As densidades de polímeros com base em etileno (por exemplo, homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno) produzidos com o uso dos sistemas e dos processos de catalisador revelados no presente documento frequentemente são maiores do que ou iguais a cerca de $0,89 \text{ g/cm}^3$, por exemplo, maior do que ou igual a cerca de $0,91 \text{ g/cm}^3$, ou maior do que ou igual a cerca de $0,92 \text{ g/cm}^3$. Ainda, em aspectos em particular, a densidade pode ser em uma faixa de cerca de $0,89$ a cerca de $0,97$, tal como, por exemplo, de cerca de $0,91$ a cerca de $0,97$, de cerca de $0,91$ a cerca de $0,965$, de cerca de $0,91$ a cerca de $0,94$, de cerca de $0,92$ a cerca de $0,94$, ou de cerca de $0,925$ a cerca de $0,945 \text{ g/cm}^3$. De modo inesperado, os copolímeros de etileno/ α -olefina (por exemplo, copolímeros de etileno/1-hexeno) produzidos com o uso dos sistemas de catalisador e dos processos de polimerização descritos no presente documento pode ter aprimorado uma incorporação de comonômero, por exemplo, que tem uma diminuição de densidade de pelo menos cerca de $0,008 \text{ g/cm}^3$, de pelo menos cerca de $0,01 \text{ g/cm}^3$, de pelo menos cerca de $0,015 \text{ g/cm}^3$, ou de pelo menos cerca de $0,02 \text{ g/cm}^3$, e em alguns casos, até cerca de $0,025 \text{ g/cm}^3$, ou até cerca de $0,035 \text{ g/cm}^3$, com base em um aumento em taxa molar de comonômero:monômero (por exemplo, uma taxa molar de 1-hexeno:etileno) de 0 (nenhum comonômero) até uma taxa molar de comonômero:monômero (por exemplo, uma taxa molar de 1-hexeno:etileno) de $0,0176:1$.

[00138] Em alguns aspectos, os polímeros de etileno descritos no presente documento podem ter uma razão de M_w/M_n , ou o índice de

polidispersidade, em uma faixa de cerca de 4 a cerca de 10, de cerca de 4 a cerca de 9, de cerca de 5 a cerca de 10, de cerca de 4,5 a cerca de 9,5, de cerca de 4,5 a cerca de 9, ou de cerca de 5 a cerca de 9, e semelhantes.

[00139] Em um aspecto, os polímeros descritos no presente documento podem ter uma razão de HLMI/MI em uma faixa de cerca de 10 a cerca de 80, tal como, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 75, de cerca de 20 a cerca de 70, de cerca de 20 a cerca de 65, de cerca de 20 a cerca de 60, ou de cerca de 25 a cerca de 55, e semelhantes.

[00140] Geralmente, os polímeros produzidos em aspectos da presente invenção são essencialmente lineares ou tem níveis muito baixos de ramificação de cadeia longa, com tipicamente menos do que cerca de 0,01 ramificações de cadeia longa (LCB) por 1.000 átomos de carbono total, e similar em teor de LCB para os polímeros mostrados, por exemplo, no documento de patente nº U.S. 7.517.939, nº U.S. 8.114.946, e nº U.S. 8.383.754, que são incorporados no presente documento a título de referência em sua totalidade. Em outros aspectos, a quantidade de LCB por 1.000 átomos de carbono total pode ser menor ou igual a cerca de 0,008, menor ou igual a cerca de 0.007, menor ou igual a cerca de 0.005, ou menor ou igual a cerca de 0,003 LCB por 1.000 átomos de carbono total.

[00141] Os copolímeros de etileno, por exemplo, produzidos com o uso dos processos de polimerização e dos sistemas de catalisador descritos acima no presente documento, em alguns aspectos, pode ter uma distribuição de comonômero convencional; geralmente, os componentes de peso molecular maior do polímero tem menos incorporação de comonômero do que os componentes de peso molecular menor. Tipicamente, há uma diminuição de incorporação de comonômero com um aumento de peso molecular. Em um aspecto, a quantidade de ramificações de cadeia curta (SCB) por 1.000 átomos de carbono total do polímero pode ser maior em Mn do que em Mw. Em outro aspecto, a quantidade de SCB por 1.000 átomos de carbono total do polímero pode ser maior em Mn do que em Mz. Em ainda outro aspecto, a quantidade de

SCB por 1.000 átomos de carbono total do polímero pode ser maior em Mw do que em Mz. Em ainda outro aspecto, a quantidade de SCB por 1.000 átomos de carbono total do polímero em um peso molecular de 10^6 pode ser menor do que em um peso molecular de 10^5 .

[00142] Os polímeros de olefina, sejam homopolímeros, copolímeros, e assim em diante, podem ser formados em vários artigos de fabricação. Os artigos que podem compreender polímeros dessa invenção incluem, mas não de modo limitado, um filme de agricultura, uma parte de automóvel, uma garrafa, um recipiente para químicos, um tambor, uma fibra ou um tecido, um filme ou um recipiente de empacotamento de alimento, um artigo de serviço de alimentação, um tanque de combustível, uma geomembrana, um recipiente caseiro, um revestimento, um produto moldado, um dispositivo ou material médico, um produto de armazenamento externo, um equipamento de lazer externo, um cano, uma lâmina ou fita, um brinquedo, ou uma barreira de tráfego, e semelhantes. Vários processos podem ser empregados para formar esses artigos. Os exemplos não limitantes desses processos incluem moldagem por injeção, moldagem por sopro, moldagem por giro, extrusão de filme, extrusão de lâmina, extrusão de perfil, termoformação e semelhantes. Adicionalmente, aditivos e modificadores são frequentemente adicionados nesses polímeros a fim de fornecer atributos de processamento de polímero ou de produto de uso final benéficos. Tais processos e materiais são descritos nos documentos *Modern Plastics Encyclopedia*, edição de metade de novembro de 1995, Vol. 72, Nº 12; e *Film Extrusion Manual – Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1992; cujas revelações são incorporadas no presente documento a título de referência em sua totalidade. Em alguns aspectos dessa invenção, um artigo de fabricação pode compreender qualquer um dos polímeros de etileno descritos no presente documento, e o artigo de fabricação pode ser um produto de filme ou um produto moldado.

[00143] Os depositantes também contemplam um método para formar ou preparar um artigo de fabricação que compreende um polímero

produzido através de qualquer um dos processos de polimerização revelados no presente documento. Por exemplo, um método pode compreender (i) colocar uma composição de catalisador em contato com um monômero de olefina e um comonômero de olefina opcional sob condições de polimerização em um sistema de reator de polimerização a fim de produzir um polímero de olefina, em que a composição de catalisador pode compreender um composto de titânio de meio metaloceno, um suporte de ativador que compreende um óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétron, e um cocatalisador opcional (por exemplo, um composto de organoalumínio); e (ii) formar um artigo de fabricação que compreende o polímero de olefina. A etapa de formação pode compreender mesclagem, processamento por fusão, extrusão, moldagem, ou termoformação, e semelhantes, inclusive combinações dos mesmos.

EXEMPLOS

[00144] A invenção é adicionalmente ilustrada pelos exemplos a seguir, que não devem ser interpretados de qualquer maneira de modo a impor limitações ao escopo dessa invenção. Vários outros aspectos, outras modalidades, modificações, e equivalentes dos mesmos que, após uma leitura da descrição no presente documento, podem sugerir a uma pessoa de habilidade comum na técnica sem fugir do espírito da presente invenção ou o escopo das reivindicações anexadas.

[00145] O índice de fusão (MI, g/10 min) foi determinado de acordo com ASTM D1238 a 190 °C com um peso de 2,160 gramas, e o índice de fusão de carga alta (HLMI, g/10 min) foi determinado de acordo com ASTM D1238 em 190 °C com um peso de 21.600 gramas. A densidade de polímero foi determinada em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) em uma amostra moldada por compressão, resfriados em cerca de 15 °C por hora, e condicionador por cerca de 40 horas em temperatura ambiente de acordo com ASTM D1505 e ASTM D4703.

[00146] Os pesos moleculares e as distribuições de peso molecular foram obtidos com o uso de um sistema PL-GPC 220 (Polimer Labs, uma

empresa Agilent) equipado com um detector IR4 (Polimer Char, Spain) e três colunas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) executadas a 145 °C. A taxa de fluxo do 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) de fase móvel que contém 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) foi definido em 1 ml/min, e as concentrações de solução de polímero foram na faixa de 1,0 a 1,5 mg/ml, dependendo do peso molecular. A preparação de amostra foi conduzida a 150 °C por nominalmente 4 h com uma agitação gentil e ocasional, antes que as soluções sejam transferidas para frascos de amostra para injeção. Um volume de injeção de cerca de 400 µl foi usada. O método de calibragem integral foi usado para deduzir os pesos moleculares e as distribuições de peso molecular com o uso de uma resina de polietileno HDPE da Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como o padrão amplo. A tabela integral do padrão amplo foi predeterminada em um experimento separado com SEC-MALS. M_n é o peso molecular médio em número, M_w é o peso molecular em peso, e M_z é o peso molecular médio z.

[00147] O SEC-MALS combina os métodos de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) com detecção de dispersão de luz em múltiplos ângulos (MALS). Um fotômetro de dispersão de luz em 18 ângulos DAWN EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) foi preso a um sistema SEC PL-210 (Polimer Labs, agora Agilent) ou um sistema Waters 150 CV Plus (Milford, MA) através de uma linha de transferência à quente, termicamente controlada na mesma temperatura que as colunas SEC e seu detector de índice refrativo diferencial (DRI) (145 °C). Em um ajuste de taxa de fluxo de 0,7 ml/min, a fase móvel, 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), foi eluída através de três colunas Mixed A-LS de 7,5 mm x 300 mm, de 20 µm (Polimer Labs, agora Agilent). As soluções de polietileno (PE) com concentrações de ~1.2 mg/ml, dependendo de amostras, foram preparadas em 150 °C por 4 h antes de serem transferidas para os frascos de injeção SEC situados em um carrossel aquecido a 145 °C. Para polímeros de peso molecular maior, tempos de aquecimento mais longos foram necessários a fim de obter soluções homogêneas verdadeiras. Em adição a adquirir um

cromatograma de concentração, dezessete cromatogramas de dispersão de luz em diferentes ângulos também foram adquiridos para cada injeção com o uso do software Astra® da Wyatt. Em cada fatia cromatográfica, tanto o peso molecular absoluto (M) quanto o raio de quadrado médio da raiz (RMS), também conhecido como raio de giro (Rg) foram obtidas de um intercepto e uma inclinação da plotagem de Debye, respectivamente. Os métodos para esse processo são detalhados no documento Wyatt, P.J., *Anal. Chim. Acta*, 272, 1 (1993), que é incorporado no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[00148] A abordagem Zimm-Stockmayer foi usada para determinar a quantidade de LCB na Figura 3. Visto que as medidas SEC-MALS M e Rg em cada fatia de um cromatograma simultaneamente, os índices de ramificação, g_M , como uma função de M pode ser determinada em cada fatia diretamente determinando-se a taxa de quadrado médio Rg de moléculas ramificadas para a mesma de lineares, no mesmo M, conforme mostrado na equação a seguir (subscritos *br* e *lin* representam polímeros ramificados e lineares, respectivamente).

$$g_M = \frac{\langle R_g \rangle_{br}^2}{\langle R_g \rangle_{lin}^2}$$

[00149] Em um dado g_M , o número médio de peso de LCB por molécula (B_{3w}) foi computado com o uso da equação de Zimm-Stockmayer, mostrado na equação abaixo, sendo que foi presumido que as ramificações eram trifuncionais, ou em formato de Y.

$$g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{1/2} \ln \left[\frac{(2 + B_{3w})^{1/2} + (B_{3w})^{1/2}}{(2 + B_{3w})^{1/2} - (B_{3w})^{1/2}} \right] - 1 \right\}$$

[00150] A frequência de LCB (LCB_{Mi}), a quantidade de LCB por 1.000 C, da $i^{ésima}$ fatia foi então computada de modo adiantado com o uso da equação a seguir (M_i é o MW da $i^{ésima}$ fatia):

$$LCB_{Mi} = 1.000 * 14 * B_{3w} / M_i$$

[00151] A distribuição de LCB (LCBD) através da distribuição de peso molecular (MWD) foi assim estabelecida para um polímero completo.

[00152] O teor de ramificação de cadeia curta (SCB) e a distribuição de ramificação de cadeia curta (SCBD) através da distribuição de peso molecular foram determinados por meio de um sistema de GPC detectado em IR5 (IR5-GPC), em que o sistema GPC foi um sistema GPC/SEC PL220 (Polimer Labs, uma empresa Agilent) equipado com três colunas Styragel HMW-6E (Waters, MA) para uma separação de polímero. Um detector de IR5 MCT resfriado termoelétrico (IR5) (Polimer Char, Espanha) foi conectado às colunas GPC por meio de uma linha de transferência à quente. Os dados cromatográficos foram obtidos de duas portas de saída do detector de IR5. Primeiro, o sinal analógico vai da porta de saída analógica para um digitalizador antes de se conectar ao computador "A" para determinações de peso molecular por meio do software Cirrus (Polimer Labs, agora uma empresa Agilent) e o método de calibragem integral com o uso de uma resina de MWD amplo HDPE Marlex™ BHB5003 (Chevron Phillips Chemical) como o peso molecular amplo padrão. Os sinais digitais, por outro lado, vão por meio de um cabo USB diretamente para o computador "B" sendo que os mesmos são coletados por um software de coleta de dados LabView fornecido por Polimer Char. As condições cromatográficas foram definidas conforme a seguir: temperatura de forno em coluna de 145 °C; taxa de fluxo de 1 ml/min; volume de injeção de 0,4 ml; e concentração de polímero de cerca de 2 mg/ml, dependendo do peso molecular de amostra. As temperaturas tanto para a linha de transferência à quente quanto para a célula de amostra de detector IR5 foram definidas em 150 °C, enquanto a temperatura dos eletrônicos do detector de IR5 foi definido em 60 °C. O teor de ramificação de cadeia curta foi determinado por meio de um método da casa com o uso da taxa de intensidade de CH₃ (I_{CH3}) para CH₂ (I_{CH2}) acoplada a uma curva de calibragem. A curva de calibragem foi uma plotagem de teor de SCB (x_{SCB}) como uma função da taxa de intensidade de I_{CH3}/I_{CH2}. Para obter uma curva de calibragem, um grupo de resinas de polietileno (não menos do que 5) do nível

de SCB na faixa de zero a cerca de 32 SCB/1.000 carbonos totais (Padrões SCB) foi usado. Todos esses padrões SCB conheceram níveis de SCB e perfis de SCBD planos predeterminados separadamente por NMR e o fracionamento de solvente-gradiente acoplado a métodos NMR (SGF-NMR). Com o uso de curvas de calibragem SCB assim estabelecidas, os perfis da distribuição de ramificação de cadeia curta através da distribuição de peso molecular foram obtidos para resinas fracionadas pelo sistema IR5-GPC sob exatamente as mesmas condições cromatográficas que para esses padrões SCB. Uma relação entre a taxa de intensidade e o volume de eluição foi convertida em distribuição de SCB como uma função de MWD com o uso de uma curva de calibragem SCB predeterminada (por exemplo, taxa de intensidade de I_{CH_3}/I_{CH_2} vs. teor de SCB) e curva de calibragem MW (por exemplo, peso molecular vs. tempo de eluição) para converter a taxa de intensidade de I_{CH_3}/I_{CH_2} e o tempo de eluição em teor de SCB e o peso molecular, respectivamente.

[00153] As caracterizações reológicas de fusão foram realizadas conforme a seguir. As medições de cisalhamento oscilatório de deformação pequena (10%) foram realizadas em um reômetro ARES da Rheometrics Scientific, Inc. com o uso de geometria em placa paralela. Todos os testes reológicos foram realizados a 190 °C. Os dados de viscosidade complexa $|\eta^*|$ contra frequência (ω) foram então ajustados em curva com o uso do modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) de três parâmetros modificado para obter a viscosidade de cisalhamento zero – η_0 , o tempo de relaxamento viscoso característico – τ_η , e o parâmetro de amplitude – a . O modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) simplificado é conforme a seguir:

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}}$$

em que: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitude de viscosidade de cisalhamento de complexo;

η_0 = viscosidade de cisalhamento zero;

τ_η = tempo de relaxamento viscoso (Tau(η));

a = parâmetro de “amplitude” (parâmetro CY-a);

n = conserta a inclinação de lei de potência final, fixada em 2/11; e

ω = frequência angular de deformação de cisalhamento oscilatória.

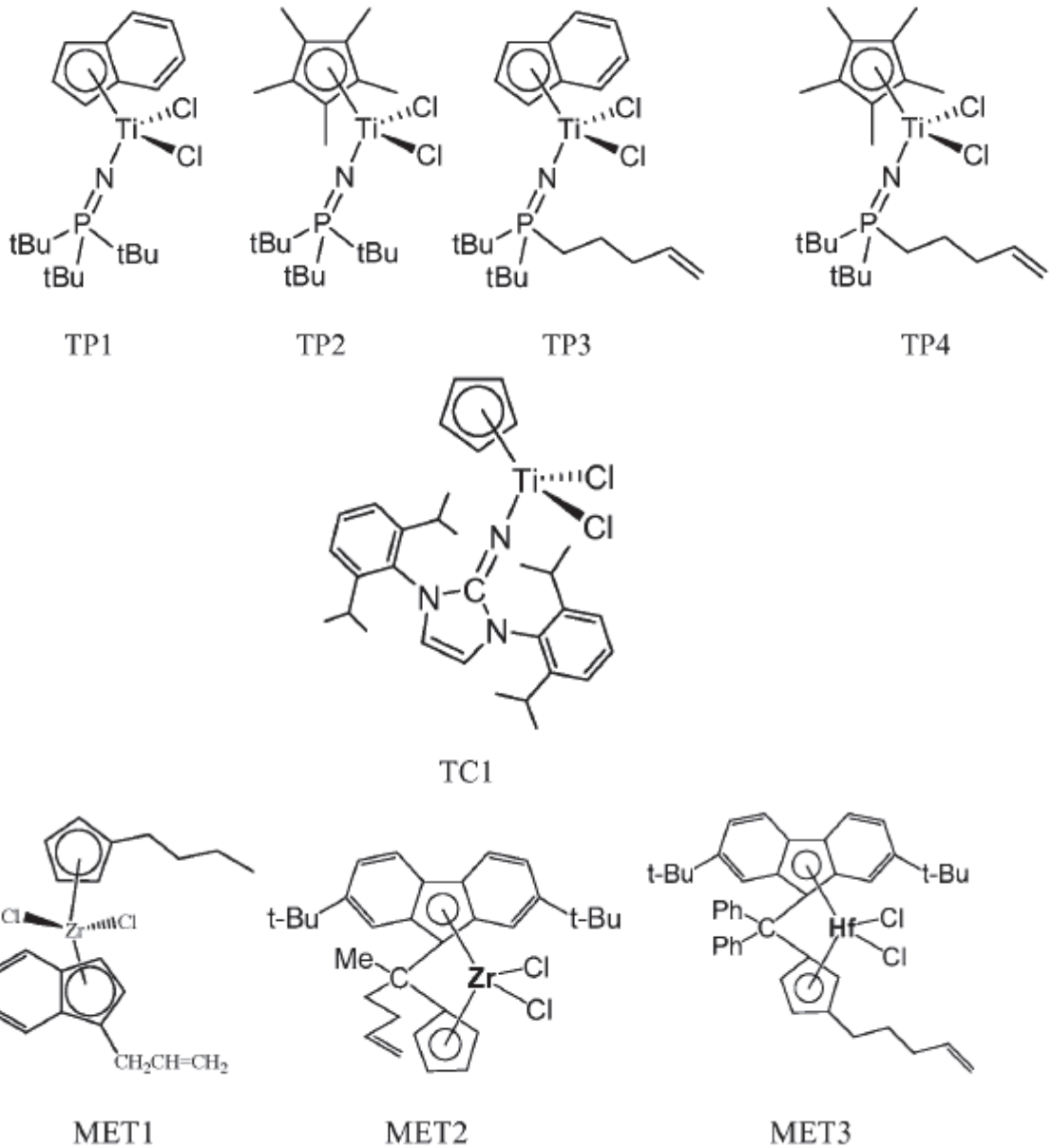
[00154] Os detalhes da significância e interpretação do modelo CY e parâmetros derivados podem ser encontrados em: C. A. Hieber e H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber e H.H. Chiang, *Polim. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); e R. B. Bird, R. C. Armstrong e O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edição, John Wiley & Sons (1987); sendo que cada um dos quais é incorporado no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[00155] As ramificações de cadeia longa (LCB) por 1.000.000 de átomos de carbono total da **Figura 4** foram calculadas com o uso do método de Janzen e Colby (*J. Mol. Struct.*, 485/486, 569 a 584 (1999)), de valores de viscosidade de cisalhamento zero, η_0 (determinado a partir do modelo Carreau-Yasuda), e os valores medidos de Mw obtidos com o uso de um detector de dispersão de luz em múltiplos ângulos Dawn EOS (Wyatt). Consulte também o documento de patente nº U.S. 8.114.946; *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 649; e Y. Yu, D. C. Rohlfing, G. R Hawley, e P. J. DesLauriers, *Polimer Preprint*, 44, 50, (2003). Essas referências são incorporadas no presente documento a título de referência em sua totalidade.

[00156] Os suportes de ativador de Alumina revestida com sílica fluoretada foram preparados conforme a seguir. Boemita foi obtida de W.R. Grace & Company sob a designação “Alumina A” e que tem uma área de superfície de cerca de 300 m²/g, um volume de poro de cerca de 1,3 ml/g, e um tamanho de partícula médio de cerca de 100 microns. A alumina foi primeiro calcinada em ar seco em cerca de 600 °C por aproximadamente 6 horas, resfriada até a temperatura ambiente, e então colocada em contato com

tetraetilortossilicato em isopropanol até igualar 25% em peso de SiO₂. Após secar, a alumina revestida em sílica foi calcinada a 600 °C por 3 horas. A alumina revestida com sílica fluoretada (7% em peso de F) foi preparada impregnando-se a alumina revestida em sílica calcinada com uma solução de bifluoreto de amônio em metanol, secar, e calcinar por 3 horas a 600 °C em ar seco. Logo após, a alumina revestida com sílica fluoretada (FSCA) foi coletada e armazenada sob nitrogênio seco, e foi usada sem exposição à atmosfera.

[00157] Os exemplos 1 a 22 foram produzidos com o uso do procedimento de polimerização a seguir (**tabela I** e **tabela II** sumariza certas informações referentes aos experimentos de polimerização dos exemplos 1 a 22). As execuções de polimerização foram conduzidas em um reator de aço inoxidável de 2,2 l, e isobutano (1,2 l) foi usado em todas as execuções. As soluções dos compostos de meio metaloceno e dos compostos de metaloceno foram preparadas em cerca de 1 mg/ml em tolueno. O suporte de ativador (alumina revestida com sílica fluoretada, FSCA), triisobutilalumínio (TIBA), e a solução de meio metaloceno e/ou a solução de metaloceno foram adicionadas nessa ordem através de uma porta de carga enquanto ventila lentamente um vapor de isobutano. A porta de carga foi fechada e foi adicionado isobutano. O conteúdo do reator foi agitado e aquecido até a temperatura de execução desejada de 80 °C, e o etileno foi, então, introduzido no reator com 1-hexeno (gramas) e hidrogênio (com base em ppm em peso do etileno), conforme indicado na **tabela I** e na **tabela II**. O etileno e o hidrogênio foram alimentados sob demanda na taxa de peso especificada para manter a pressão alvo de 2,34 MPa (340 psig) de pressão para o comprimento especificado da execução de polimerização. O reator foi mantido na temperatura de execução desejada por toda execução através de um sistema de resfriamento-aquecimento automatizado. Os compostos de titânio de meio metaloceno e os compostos de metaloceno a seguir foram usados nos exemplos 1 a 22 (tBu = terc-butila; Me = metila; Ph = fenila):



EXEMPLOS 1 a 22

[00158] Conforme mostrado na **Tabela I**, as composições de catalisador usadas nos exemplos 1 a 14 empregaram um composto de titânio de meio metalloceno, e os processos de polimerização utilizaram várias quantidades de hidrogênio e um comonômero de 1-hexeno. As atividades de catalisador foram relativamente altas, na faixa de cerca de 50 a cerca de 550 kg de polímero produzido por grama do titânio de meio metalloceno por hora. Para os polímeros

dos exemplos 1 a 8 em que um teste analítico foi realizado, conforme mostrado na **Tabela III**, as taxas de HLMI/MI que variaram de cerca de 27 a cerca de 53, e as taxas de Mw/Mn que variaram de cerca de 4,8 a cerca de 9,1. A **Figura 1** ilustra as distribuições de peso molecular (quantidade de polímero contra o logaritmo de peso molecular) para os polímeros do exemplo 4, exemplo C2 e exemplo C3. De modo inesperado, o polímero produzido com o uso do composto de titânio de meio metalloceno teve uma distribuição de peso molecular ampla, mais similar a um catalisador Ziegler tradicional do que um catalisador de metalloceno tradicional. Apesar da distribuição de peso molecular relativamente ampla, o catalisador de titânio de meio metalloceno foi surpreendentemente sensível à adição de hidrogênio (consulte, por exemplo, os exemplos 1 e 4 contra os exemplos 2 e 5), mais similar a um catalisador de metalloceno tradicional do que um catalisador Ziegler tradicional. Adicionalmente, os sistemas de catalisador que utilizam o composto de titânio de meio metalloceno foram incorporadores eficientes de um comonômero, conforme evidenciado pela diminuição brusca de densidade conforme a adição de um comonômero 1-hexeno aumentou (consulte a **tabela I** e a **tabela III**).

[00159] A **Figura 2** ilustra as características de MWD ampla de um polímero produzido com o uso das mesmas condições experimentais como no exemplo 2, assim como, de modo inesperado, a quantidade de SCBs que geralmente diminui conforme um peso molecular aumenta. A **Figura 3** ilustra os baixos níveis de LCB dos polímeros produzidos com o uso do composto de titânio de meio metalloceno. O raio de giro contra o logaritmo do peso molecular para um padrão linear e polímeros produzidos com o uso das mesmas condições experimentais como no exemplo 6, com dados de SEC-MALS, é fornecido na **Figura 3**. Esses polímeros foram substancialmente lineares com quantidades mínimas de LCB, por exemplo, menos do que cerca de 0,01 de LCB, ou menos do que cerca de 0,008 de LCB, etc., por 1.000 átomos de carbono total na faixa de peso molecular de 200.000 a 5.000.000 g/mol, ou na faixa de peso molecular de 500.000 a 2.000.000 g/mol, do polímero. Os níveis muito baixos de

ramificações de cadeia longa (LCB), por exemplo, menores do que 5 por 1.000.000 de átomos de carbono total (ou menores do que 2 por 1.000.000 de átomos de carbono total) também é ilustrado na **Figura 4**, que mostra a quantidade muito baixa de LCB de polímeros produzidos com o uso das mesmas condições experimentais como no exemplo 6 como uma função do peso molecular de polímero.

[00160] Conforme mostrado na **Tabela II** e **Tabela III**, as composições de catalisador duplo usadas nos exemplos 15 a 20 empregaram um composto de titânio de meio metalloceno e um composto de metalloceno ligado em ponte ou não ligado em ponte, e os processos de polimerização utilizaram várias quantidades de hidrogênio e um comonômero de 1-hexeno. Diferente de catalisadores Ziegler em combinação com metallocenos tradicionais, os exemplos 15 a 20 demonstraram de modo inesperado uma alta produtividade de catalisador, e produziram polímeros que tem uma ampla faixa de características de fluxo de fusão, densidade e peso molecular.

[00161] Os exemplos 21 a 22 foram conduzidos adicionando-se dietilzinc (DEZ) juntamente com TIBA até a carga de reator inicial. De modo inesperado, conforme mostrado pela **Tabela III**, as propriedades de reologia dinâmicas em 190 °C na **Figura 5**, e as distribuições de peso molecular na **Figura 6**, a adição de DEZ reduziram a Mz e a taxa de Mw/Mn do polímero.

[00162] Os exemplos comparativos C1 a C4 são mostrados na **tabela II** e as respectivas propriedades de polímeros para C2 a C4 são mostrados na **tabela III**. C1 usou uma composição de catalisador que contém um composto de titânio de meio metalloceno e MAO em tolueno; esse sistema de catalisador resultou em uma inoperabilidade de reator devido a uma falha de reator. O C2 empregou um sistema de catalisador com base em metalloceno ligado em ponte representativo, e resultou em uma distribuição estreita de peso molecular de polímero (Mw/Mn de 2,2). O C3 foi um sistema de catalisador Ziegler representativo com trietilalumínio, que contém di-n-butil magnésio e TiCl₄ (Mg:Ti > 2:1), e C4 foi um sistema de catalisador Ziegler representativo com

trietilalumínio, que contém um catalisador de titânio/magnésio prepolimerizado.

TABELA I. EXEMPLOS 1 A 14.

Exemplo	Composição de catalisador	1-hexeno (g)	H ₂ (ppm)	Tempo (min)	Polímero (g)	Atividade (kg/g/h)
1	2 mg TP1 / 109 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	0	150	17	162	286
2	2 mg TP1 / 116 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	0	0	20	297	456
3	2 mg TP1 / 112 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	10	150	20	139	209
4	2 mg TP1 / 100 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	150	20	144	216
5	1 mg TP1 / 61 mg FSCA / 0,25 mmol TIBA	20	0	22	202	551
6	2 mg TP1 / 99 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	30	150	17	156	275
7	2 mg TP1 / 91 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	150	4	34	255
8	2 mg TP1 / 90 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	150	5	35	210
9	2 mg TP2 / 103 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	0	150	30	188	188
10	1,5 mg TC1 / 157 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	0	20	163	326
11	3 mg TP3 / 38 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	0	0	25	106	85
12	3 mg TP3 / 37 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	0	30	87	58
13	3 mg TP4 / 37 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	0	0	24	107	89
14	3 mg TP4 / 37 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	0	15	125	167

TABELA II. EXEMPLOS 15 A 22 E EXEMPLOS COMPARATIVOS C1 A C4.

Exemplo	Composição de catalisador	1-hexeno (g)	H ₂ (ppm)	Tempo (min)	Polímero (g)	Atividade (kg/g/h)
15	0,5 mg TP1 / 1 mg MET1 / 97 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	0	150	20	166	332
16	0,5 mg TP1 / 1 mg MET1 / 97 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	150	18	172	382
17	0,5 mg TP1 / 1 mg MET2 / 91 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	0	400	20	164	328
18	0,5 mg TP1 / 1 mg MET2 / 93 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	400	22	184	335
19	0,5 mg TP1 / 1 mg MET3 / 93 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	0	150	22	103	187
20	0,5 mg TP1 / 1 mg MET3 / 101 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	150	15	76	203
21	1,5 mg TP1 / 79 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA / 0,5 mmol DEZ	20	150	20	163	326

22	1,5 mg TP1 / 81 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA / 3,0 mmol DEZ	20	150	27	113	167
C1	0,25 mg TP1 / 1 ml 10% MAO em tolueno	20	0	21	Defeituoso	Defeituoso
C2	3 mg MET2 / 44 mg FSCA / 0,5 mmol TIBA	20	0	45	126	56
C3	6 mg Ziegler1 / 0,5 mmol TEA	80	25 ^a	28	124	44
C4	2 mg Ziegler2 / 0,5 mmol TEA	20	40 ^a	10	174	522

^a A adição de hidrogênio listada para C3 e C4 é o ΔP de um recipiente de armazenamento de 300 ml (psig).

TABELA III. EXEMPLOS 1 A 8, 15 A 22, E C2 A C4 – CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO

Exemplo	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	Densidade (g/cc)	Mn/1.000 (g/mol)	Mw/1.000 (g/mol)	Mz/1.000 (g/mol)	Mw/Mn
1	0,04	2,1	52,5	0,9552	45,7	316,7	888	6,9
2	0	0	-	-	-	-	-	-
3	2,0	63,4	31,7	0,9472	29,0	155,8	702	5,4
4	1,8	66,7	37,1	0,9393	32,2	154,3	502	4,8
5	0	0	-	-	-	-	-	-
6	1,5	56,1	37,4	0,9325	28,1	163,5	509	5,8

7	0,7	33,4	47,7	0,9278	15,7	143,0	398	9,1
8	3,3	91,2	27,6	0,9245	20,5	115,4	784	5,6
15	2,4	79,0	32,9	0,9638	21,8	102,9	319	4,7
16	4,9	157,3	32,1	0,9452	19,0	96,4	420	5,1
17	1,7	146,0	85,9	0,9592	5,0	115,4	376	23,1
18	3,2	193,8	60,6	0,9321	6,7	95,1	252	14,2
19	0,6	22,4	37,3	0,9623	25,2	222,6	1757	8,8
20	1,2	69,1	57,6	0,9384	18,4	184,6	1345	10,0
21	3,5	96,6	27,6	0,9411	14,8	101,4	281	6,8
22	8,5	184,0	21,6	0,9457	18,8	73,4	163	3,9
C2	0,07	1,6	22,9	0,9207	122,9	269,7	505	2,2
C3	2	77,0	40,5	0,9343	12,3	118,7	460	9,7
C4	0,1	2,1	35,0	0,9403	72,9	285,6	814	3,9

sílica-alumina bromada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada, sílica-titânia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada, ou qualquer combinação dos mesmos.

[00167] Modalidade 4. A composição definida na modalidade 1, em que o suporte de ativador compreende um óxido sólido fluoretado, por exemplo, amina fluoretada, sílica-alumina fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, etc., ou qualquer combinação dos mesmos.

[00168] Modalidade 5. A composição definida na modalidade 1, em que o suporte de ativador compreende um óxido sólido sulfatado, por exemplo, alumina sulfatada, sílica-alumina sulfatada, alumina revestida com sílica sulfatada, etc., ou qualquer combinação dos mesmos.

[00169] Modalidade 6. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 5, em que o suporte de ativador adicionalmente compreende qualquer metal ou íon de metal revelado no presente documento, por exemplo, zinco, níquel, vanádio, titânio, prata, cobre, gálio, estanho, tungstênio, molibdênio, zircônio, etc., ou qualquer combinação dos mesmos.

[00170] Modalidade 7. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 6, em que a composição de catalisador compreende um cocatalisador, por exemplo, qualquer cocatalisador revelado no presente documento.

[00171] Modalidade 8. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 7, em que o cocatalisador compreende qualquer composto de organoalumínio revelado no presente documento.

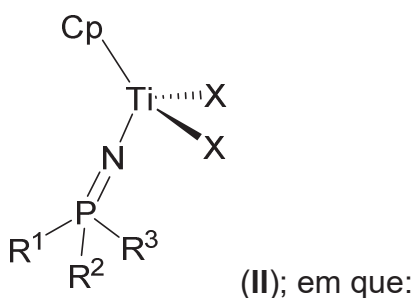
[00172] Modalidade 9. A composição definida na modalidade 8, em que o composto de organoalumínio compreende trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio, ou uma combinação dos mesmos.

[00173] Modalidade 10. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 9, em que a composição de catalisador é substancialmente

livre de compostos de aluminoxano, de compostos de organoboro ou organoborato, de compostos iônicos de ionização, ou de combinações dos mesmos.

[00174] Modalidade 11. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 10, em que a composição de catalisador é produzida por um processo que compreende colocar em contato, em qualquer ordem, o composto de titânio que tem a fórmula (I), o suporte de ativador, e o cocatalisador (se usado).

[00175] Modalidade 12. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 11, em que o composto de titânio de meio metaloceno que tem a fórmula (I) tem a estrutura da fórmula (II):



Cp é qualquer grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila revelado no presente documento;

cada X é independentemente qualquer ligante monoaniônico revelado no presente documento; e

R¹, R² e R³ são independentemente H ou qualquer haleto, um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆, ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆ revelado no presente documento.

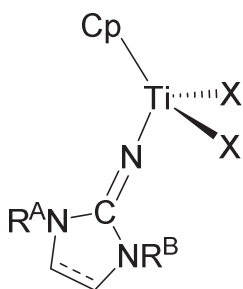
[00176] Modalidade 13. A composição definida na modalidade 12, em que R¹, R² e R³ são independentemente H ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈.

[00177] Modalidade 14. A composição definida na modalidade 12, em que pelo menos um dentre R¹, R², e R³ é um grupo alquenila C₃ a C₁₂.

[00178] Modalidade 15. A composição definida na modalidade 12,

em que R^1 , R^2 e R^3 são independentemente H, Cl, CF_3 , um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila (por exemplo, t-Bu), um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo fenila, um grupo 2,6-diisopropilfenila, um grupo tolila, um grupo benzila, um grupo naftila, um grupo trimetilsilila, um grupo triisopropilsilila, um grupo trifenilsilila, ou um grupo alildimetilsilila.

[00179] Modalidade 16. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 11, em que o composto de titânio de meio metaloceno que tem a fórmula (I) tem a estrutura da fórmula (III):



Cp é qualquer grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila revelado no presente documento;

cada X é independentemente qualquer ligante monoaniônico revelado no presente documento; e

R^A e R^B são independentemente H ou qualquer haleto, um grupo hidrocarbila C_1 a C_{36} , um grupo hidrocarbila halogenado C_1 a C_{36} , um grupo hidrocarboxila C_1 a C_{36} , ou um grupo hidrocarbilsilila C_1 a C_{36} revelado no presente documento.

[00180] Modalidade 17. A composição definida na modalidade 16, em que R^A e R^B são independentemente H ou um grupo hidrocarbila C_1 a C_{18} .

[00181] Modalidade 18. A composição definida na modalidade 16, em que R^A e R^B são independentemente H, Cl, CF_3 , um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila (por exemplo, t-Bu), um grupo pentila,

um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo fenila, um grupo 2,6-diisopropilfenila, um grupo tolila, um grupo benzila, um grupo naftila, um grupo trimetilsilila, um grupo triisopropilsilila, um grupo trifenilsilila, ou um grupo alildimetilsilila.

[00182] Modalidade 19. A composição definida em qualquer uma das modalidades 16 a 18, em que o grupo carbeno heterocíclico é insaturado.

[00183] Modalidade 20. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 19, em que cada X é independentemente H, BH₄, um haleto, um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarboxila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbilaminila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbilaminilsilila C₁ a C₃₆, OBR^X₂, ou OSO₂R^X, em que R^X é um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆.

[00184] Modalidade 21. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 20, em que cada X é independentemente qualquer haleto (por exemplo, Cl) ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈ (por exemplo, benzila) revelado no presente documento.

[00185] Modalidade 22. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 21, em que cada X é independentemente Cl, metila, fenila ou benzila.

[00186] Modalidade 23. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 22, em que Cp é um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila não substituído.

[00187] Modalidade 24. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 23, em que Cp é um grupo indenila não substituído.

[00188] Modalidade 25. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 22, em que Cp é um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila substituído.

[00189] Modalidade 26. A composição definida na modalidade 25,

em que cada substituinte (um ou mais) no grupo substituído ciclopentadienila, indenila ou fluorenila é independentemente H, um haleto, um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbixila C₁ a C₃₆, ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆.

[00190] Modalidade 27. A composição definida na modalidade 25, em que cada substituinte (um ou mais) no grupo substituído ciclopentadienila, indenila ou fluorenila é independentemente H, Cl, CF₃, um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila (por exemplo, t-Bu), um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo etenila, um grupo propenila, um grupo butenila, um grupo pentenila, um grupo hexenila, um grupo heptenila, um grupo octenila, um grupo nonenila, um grupo decenila, um grupo fenila, um grupo 2,6-diisopropilfenila, um grupo tolila, um grupo benzila, um grupo naftila, um grupo trimetilsilila, um grupo triisopropilsilila, um grupo trifenilsilila, ou um grupo alildimetilsilila.

[00191] Modalidade 28. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 27, em que uma atividade de catalisador da composição de catalisador está em qualquer faixa revelada no presente documento, por exemplo, de cerca de 25.000 a cerca de 750.000, de cerca de 50.000 a cerca de 500.000, de cerca de 100.000 a cerca de 400.000 gramas, etc., de polímero de etileno por grama de composto de titânio de meio metalloceno por hora, sob condições de polimerização de pasta fluida, com um cocatalisador de triisobutilalumínio, com o uso de dibutano como um diluente, e com uma temperatura de polimerização de 80 °C e uma pressão de reator de 2,34 MPa (340 psig).

[00192] Modalidade 29. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 28, em que a composição de catalisador adicionalmente compreende qualquer composto de metalloceno ligado em ponte revelado no presente documento.

[00193] Modalidade 30. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 28, em que a composição de catalisador adicionalmente

compreende qualquer átomo único composto de metalloceno ligado em ponte com um grupo fluorenila revelado no presente documento.

[00194] Modalidade 31. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 28, em que a composição de catalisador adicionalmente compreende qualquer composto de metalloceno ligado em ponte com um substituinte de alquenila revelado no presente documento.

[00195] Modalidade 32. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 28, em que a composição de catalisador adicionalmente compreende qualquer composto de metalloceno não ligado em ponte revelado no presente documento.

[00196] Modalidade 33. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 28, em que a composição de catalisador adicionalmente compreende qualquer metalloceno não ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo indenila revelado no presente documento.

[00197] Modalidade 34. A composição definida em qualquer uma das modalidades 1 a 28, em que a composição de catalisador adicionalmente compreende qualquer composto de metalloceno não ligado em ponte com um substituinte de alquenila revelado no presente documento.

[00198] Modalidade 35. A composição definida em qualquer uma das modalidades 29 a 34, em que uma taxa de peso do composto de titânio de meio metalloceno para o composto de metalloceno ligado em ponte (ou para o composto de metalloceno não ligado em ponte) na composição de catalisador está em qualquer faixa de taxas de peso reveladas no presente documento, por exemplo, de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, de cerca de 3:1 a cerca de 1:3, de cerca de 1,5:1 a cerca de 1:1,5, etc.

[00199] Modalidade 36. Um processo de polimerização de olefina, sendo que o processo compreende colocar em contato a composição de catalisador definida em qualquer uma das modalidades 1 a 35 com um monômero de olefina e um comonômero de olefina opcional em um sistema de reator de polimerização sob condições de polimerização a fim de produzir um

polímero de olefina.

[00200] Modalidade 37. O processo definido na modalidade 36, em que o monômero de olefina compreende qualquer monômero de olefina revelado no presente documento, por exemplo, qualquer olefina C₂ a C₂₀.

[00201] Modalidade 38. O processo definido na modalidade 36 ou 37, em que o monômero de olefina e o comonômero de olefina opcional compreendem de modo independente uma alfa-olefina C₂ a C₂₀.

[00202] Modalidade 39. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 38, em que o monômero de olefina compreende etileno.

[00203] Modalidade 40. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 39, em que a composição de catalisador é colocada em contato com etileno e um comonômero de olefina que compreende uma alfa-olefina C₃ a C₁₀.

[00204] Modalidade 41. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36-40, em que a composição de catalisador é colocada em contato com etileno e um comonômero de olefina que compreende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma mistura dos mesmos.

[00205] Modalidade 42. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 38, em que o monômero de olefina compreende propileno.

[00206] Modalidade 43. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 42, em que o sistema de reator de polimerização compreende um reator em batelada, um reator de pasta fluida, um reator de fase de gás, um reator de solução, um reator de alta pressão, um reator tubular, um reator de autoclave, ou uma combinação dos mesmos.

[00207] Modalidade 44. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 43, em que o sistema de reator de polimerização compreende um reator de pasta fluida, um reator de fase de gás, um reator de solução, ou uma combinação dos mesmos.

[00208] Modalidade 45. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 44, em que o sistema de reator de polimerização compreende

um reator de pasta fluida.

[00209] Modalidade 46. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 45, em que o sistema de reator de polimerização compreende um reator de pasta fluida de circuito.

[00210] Modalidade 47. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 46, em que o sistema de reator de polimerização compreende um único reator.

[00211] Modalidade 48. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 46, em que o sistema de reator de polimerização compreende 2 reatores.

[00212] Modalidade 49. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 46, em que o sistema de reator de polimerização compreende mais do que 2 reatores.

[00213] Modalidade 50. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 49, em que o polímero de olefina compreende qualquer polímero de olefina revelado no presente documento.

[00214] Modalidade 51. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 41 e 43 a 50, em que o polímero de olefina é um homopolímero de etileno, um copolímero de etileno/1-buteno, um copolímero de etileno/1-hexeno, ou um copolímero de etileno/1-octeno.

[00215] Modalidade 52. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 41 e 43 a 51, em que o polímero de olefina é um copolímero de etileno/1-hexeno.

[00216] Modalidade 53. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 38 e 42 a 50, em que o polímero de olefina é um homopolímero de polipropileno ou um copolímero com base em propileno.

[00217] Modalidade 54. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 53, em que as condições de polimerização compreendem uma temperatura de reação de polimerização em uma faixa de cerca de 60 °C a cerca

de 120 °C e uma pressão de reação em uma faixa de cerca de 200 a cerca de 1.000 psig (cerca de 1,4 a cerca de 6,9 MPa).

[00218] Modalidade 55. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 54, em que as condições de polimerização compreendem uma temperatura de reação de polimerização em uma faixa de cerca de 65 °C a cerca de 110 °C, de cerca de 70 °C a cerca de 100 °C, ou de cerca de 70 °C a cerca de 95 °C.

[00219] Modalidade 56. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 55, em que as condições de polimerização são substancialmente constantes, por exemplo, para um grau de polímero em particular.

[00220] Modalidade 57. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 56, em que nenhum hidrogênio é adicionado ao sistema de reator de polimerização.

[00221] Modalidade 58. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 56, em que hidrogênio é adicionado ao sistema de reator de polimerização.

[00222] Modalidade 59. O processo definido na modalidade 58, em que o polímero de olefina (por exemplo, um copolímero de etileno/1-hexeno) tem um aumento de índice de fusão em qualquer faixa revelada no presente documento, com base em um aumento de uma taxa de peso de hidrogênio:monômero (por exemplo, taxa de peso de hidrogênio:etileno) de 0 a 150 ppm em peso, por exemplo, um aumento de pelo menos cerca de 1 g/10 min (até cerca de 3 a 5 g/10 min), pelo menos cerca de 1,2 g/10 min, pelo menos cerca de 1,5 g/10 min, pelo menos cerca de 2 g/10 min, etc.

[00223] Modalidade 60. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 59, em que um composto de organozinco é adicionado ao sistema de reator de polimerização.

[00224] Modalidade 61. O processo definido na modalidade 60, em

que o composto de organozinco compreende dietilzinco.

[00225] Modalidade 62. O processo definido na modalidade 60 ou 61, em que a adição do composto de organozinco reduz o Mw/Mn do polímero de olefina.

[00226] Modalidade 63. O processo definido em qualquer uma das modalidades 60 a 62, em que a adição do composto de organozinco reduz o peso molecular médio z (Mz) do polímero de olefina.

[00227] Modalidade 64. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 63, em que o polímero de olefina (por exemplo, um copolímero de etileno/1-hexeno) tem uma diminuição de densidade em qualquer faixa revelada no presente documento, com base em um aumento em taxa molar de comonômero:monômero (por exemplo, taxa molar de 1-hexeno:etileno) de 0 a 0,0176, por exemplo, uma diminuição de densidade de pelo menos cerca de 0,008 g/cm³ (até cerca de 0,025 a 0,035 g/cm³), pelo menos cerca de 0,01 g/cm³, pelo menos cerca de 0,015 g/cm³, pelo menos cerca de 0,02 g/cm³, etc.

[00228] Modalidade 65. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 64, em que o polímero de olefina tem uma razão de Mw/Mn em qualquer faixa revelada no presente documento, por exemplo, de cerca de 4 a cerca de 10, de cerca de 4 a cerca de 9, de cerca de 5 a cerca de 10, de cerca de 4,5 a cerca de 9,5, de cerca de 5 a cerca de 9, etc.

[00229] Modalidade 66. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 65, em que o polímero de olefina tem uma razão de HLMI/MI em qualquer faixa revelada no presente documento, por exemplo, de cerca de 15 a cerca de 75, de cerca de 20 a cerca de 70, de cerca de 20 a cerca de 65, de cerca de 20 a cerca de 60, de cerca de 25 a cerca de 55, etc.

[00230] Modalidade 67. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 66, em que o polímero de olefina tem uma densidade em qualquer faixa revelada no presente documento, por exemplo, de cerca de 0,89 a cerca de 0,97, de cerca de 0,91 a cerca de 0,965, de cerca de 0,91 a cerca de 0,94, de cerca de 0,92 a cerca de 0,94 g/cm³, etc.

[00231] Modalidade 68. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 67, em que o polímero de olefina tem uma distribuição de comonômero convencional, por exemplo, a quantidade de ramificações de cadeia curta (SCB) por 1.000 átomos de carbono total do polímero em Mn é maior do que em Mz, a quantidade de SCB por 1.000 átomos de carbono total em Mn é maior do que em Mw, etc.

[00232] Modalidade 69. O processo definido em qualquer uma das modalidades 36 a 68, em que o polímero de olefina tem menos ou igual a cerca de 0,008 ramificações de cadeia longa (LCB) por 1.000 átomos de carbono total, por exemplo, menos ou igual a cerca de 0,005 LCB, menos ou igual a cerca de 0,003 LCB, etc.

[00233] Modalidade 70. Um polímero de olefina produzido pelo processo de polimerização definida em qualquer uma das modalidades 36 a 69.

[00234] Modalidade 71. Um artigo que compreende o polímero de olefina definido na modalidade 70.

[00235] Modalidade 72. Um método para formar ou preparar um artigo de fabricação que compreende um polímero de olefina, sendo que o método compreende (i) realizar o processo de polimerização de olefina definido em qualquer uma das modalidades 36 a 69 a fim de produzir o polímero de olefina, e (ii) formar o artigo de fabricação que compreende o polímero de olefina, por exemplo, por meio de qualquer técnica revelada no presente documento.

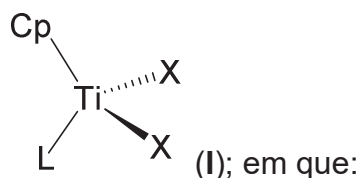
[00236] Modalidade 73. O artigo definido na modalidade 71 ou 72, em que o artigo é um filme de agricultura, uma parte de automóvel, uma garrafa, um tambor, uma fibra ou um tecido, um filme ou um recipiente de empacotamento de alimento, um artigo de serviço de alimentação, um tanque de combustível, uma geomembrana, um recipiente caseiro, um revestimento, um produto moldado, um dispositivo ou material médico, um cano, uma lâmina ou fita, ou um brinquedo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização de olefina **caracterizado** por compreender: colocar uma composição de catalisador em contato com um monômero de olefina e um comonômero de olefina opcional em um sistema de reator de polimerização sob condições de polimerização, a fim de produzir um polímero de olefina, em que a composição de catalisador compreende:

- (i) um composto de titânio de meio metaloceno;
- (ii) um suporte de ativador compreendendo um óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétron; e
- (iii) um cocatalisador organoalumínio;

em que o composto de titânio de meio metaloceno possui a fórmula:



- Cp é um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila;
- cada X é independentemente um ligante monoaniônico; e
- L é um ligante de fosfinimida;

em que o cocatalisador organoalumínio compreende trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio ou qualquer combinação dos mesmos; e

o suporte de ativador compreende alumina fluoretada, alumina clorada, alumina bromada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina bromada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada, sílica-titânia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada ou qualquer combinação dos mesmos.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por o

sistema de reator de polimerização compreender um reator de pasta fluida, um reator de fase de gás, um reator de solução ou uma combinação dos mesmos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por o monômero de olefina compreender etileno ou propileno.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por:

a composição de catalisador ser colocada em contato com etileno e um comonômero de olefina que compreende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma mistura dos mesmos;

o sistema de reator de polimerização compreender um reator de pasta fluida de circuito; e

as condições de polimerização compreenderem uma temperatura de polimerização em uma faixa de 65 °C a 110 °C.

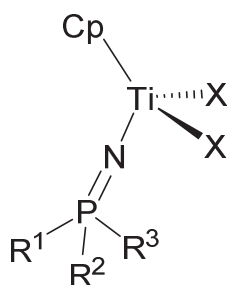
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de olefina é um polímero de etileno que possui:

uma razão de Mw/Mn em uma faixa de 4 a 10;

uma razão de HLMI/MI em uma faixa de 15 a 75; e

uma densidade em uma faixa de 0,90 a 0,96 g/cm³.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por o composto de titânio de meio metalloceno tendo fórmula (I) possuir a estrutura da fórmula (II):



Cp é um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila;

cada X é independentemente um ligante monoaniônico; e

R¹, R² e R³ são independentemente H ou um haleto, um grupo hidrocarbila C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbila halogenado C₁ a C₃₆, um grupo hidrocarbila

C₁ a C₃₆, ou um grupo hidrocarbilsilila C₁ a C₃₆.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** por, na fórmula (II):

C_p ser um grupo ciclopentadienila ou indenila substituído ou não substituído;

cada X ser independentemente um haleto ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈; e

R¹, R² e R³ serem independentemente H ou um grupo hidrocarbila C₁ a C₁₈.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** por R¹, R² e R³ serem independentemente um grupo alquila C₁ a C₁₂ ou um grupo alquenila C₃ a C₁₂.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o polímero de olefina é um copolímero de etileno/ α -olefina que possui:

uma razão de Mw/Mn em uma faixa de 5 a 9;

uma razão de HLMI/MI em uma faixa de 25 a 55;

uma densidade em uma faixa de 0,92 a 0,95 g/cm³;

menos ou igual a 0,003 ramificações de cadeia longa (LCB) por 1.000 átomos de carbono total; e

uma distribuição de comonômero convencional.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por:

o polímero de olefina possuir um aumento de índice de fusão de pelo menos 1 g/10 min, com base em um aumento de uma taxa de peso de hidrogênio:monômero de 0 a 150 ppm em peso; e

o polímero de olefina possuir uma diminuição de densidade de pelo menos 0,01 g/cm³, com base em um aumento de uma taxa molar de comonômero:monômero de 0 a 0,0176:1.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por um composto de organozinco ser adicionado ao sistema de reator de polimerização, e a adição do composto de organozinco reduzir o Mw/Mn do polímero de olefina

e/ou reduzir o peso molecular médio \bar{z} (Mz) do polímero de olefina.

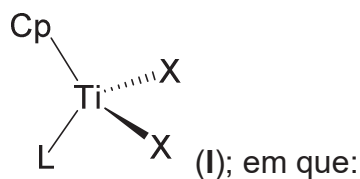
12. Composição de catalisador **caracterizada** por compreender:

(i) um composto de titânio de meio metalloceno;

(ii) um suporte de ativador que compreende um óxido sólido tratado com um ânion de retirada de elétron; e

(iii) um cocatalisador organoalumínio;

em que o composto de titânio de meio metalloceno possui a fórmula:



Cp é um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila;

cada X é independentemente um ligante monoaniônico; e

L é um ligante de fosfinimida;.

em que o cocatalisador organoalumínio compreende trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, etóxido de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio ou qualquer combinação dos mesmos; e

o suporte de ativador compreende alumina fluoretada, alumina clorada, alumina bromada, alumina sulfatada, sílica-alumina fluoretada, sílica-alumina clorada, sílica-alumina bromada, sílica-alumina sulfatada, sílica-zircônia fluoretada, sílica-zircônia clorada, sílica-zircônia bromada, sílica-zircônia sulfatada, sílica-titânia fluoretada, alumina revestida com sílica fluoretada, alumina revestida com sílica sulfatada, alumina revestida com sílica fosfatada ou qualquer combinação dos mesmos.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** por:

o suporte de ativador compreender um óxido sólido fluoretado e/ou um óxido sólido sulfatado; e

uma atividade de catalisador da composição de catalisador ser maior do que 25.000 gramas de polímero de etileno por grama de composto de titânio de

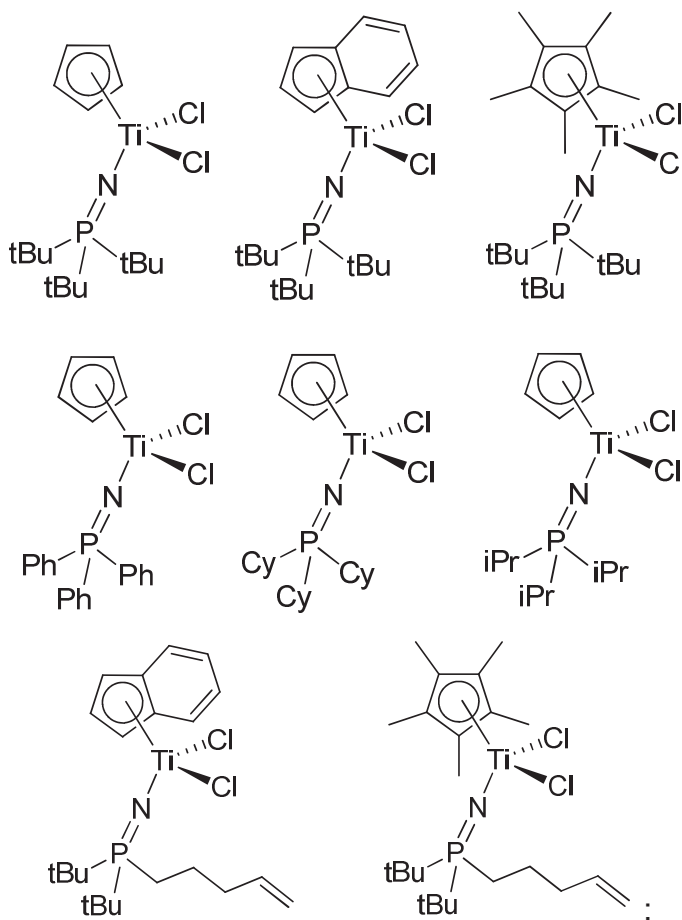
meio metalloceno por hora, sob condições de polimerização de pasta fluida, com um cocatalisador de triisobutilalumínio, usando isobutano como um diluente, e com uma temperatura de polimerização de 80 °C e uma pressão de reator de 2,34 MPa (340 psig).

14. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** por compreender ainda:

um composto de metalloceno com base em zircônio não ligado com um grupo ciclopentadienila e um grupo indenila; ou

um composto de metalloceno com base em háfnio ou zircônio ligado em ponte com um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** por o composto de titânio de meio metalloceno compreender:



ou qualquer combinação dos mesmos.

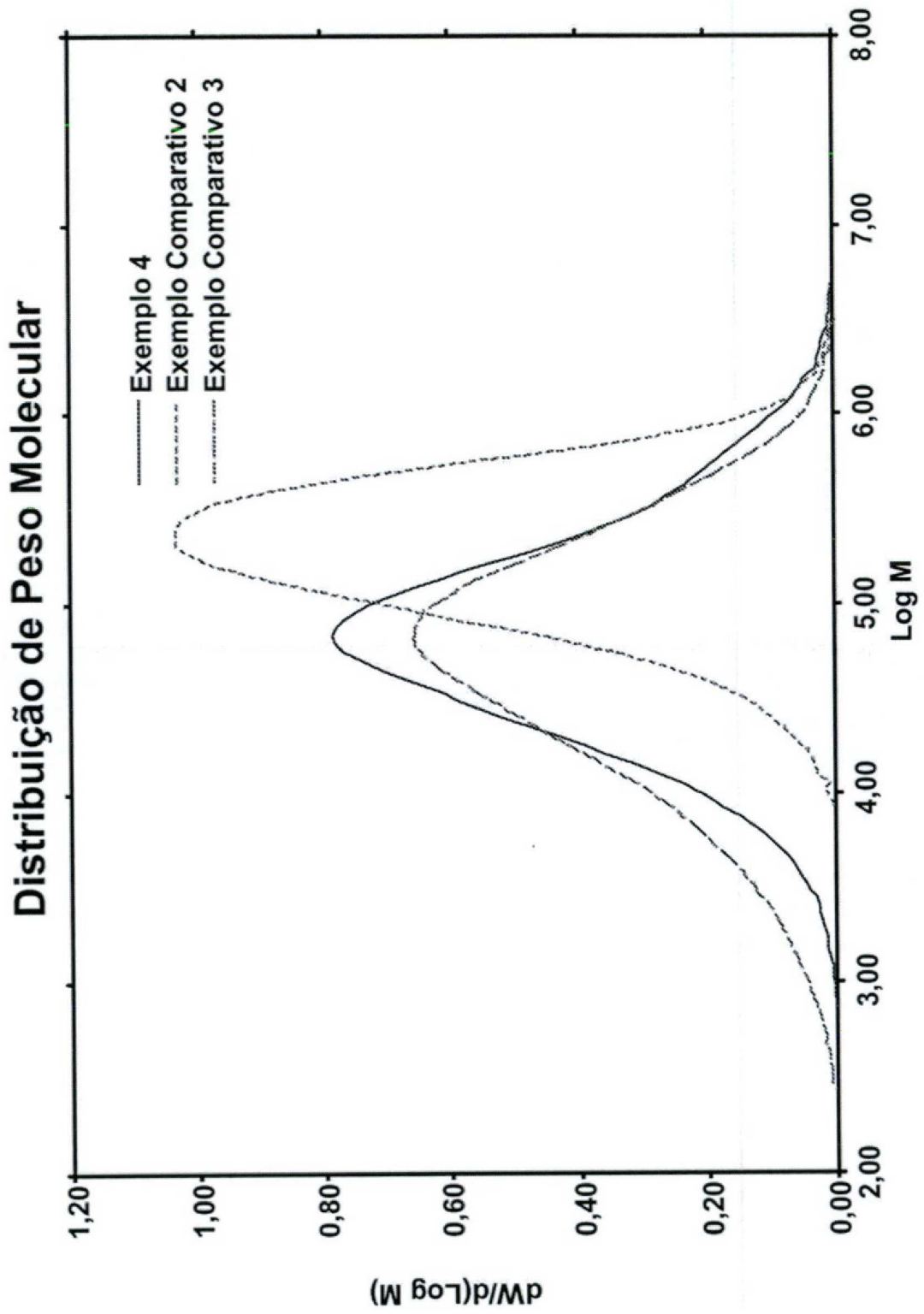
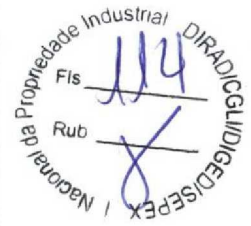


FIG. 1



Perfil de Ramificação em Cadeia Curta

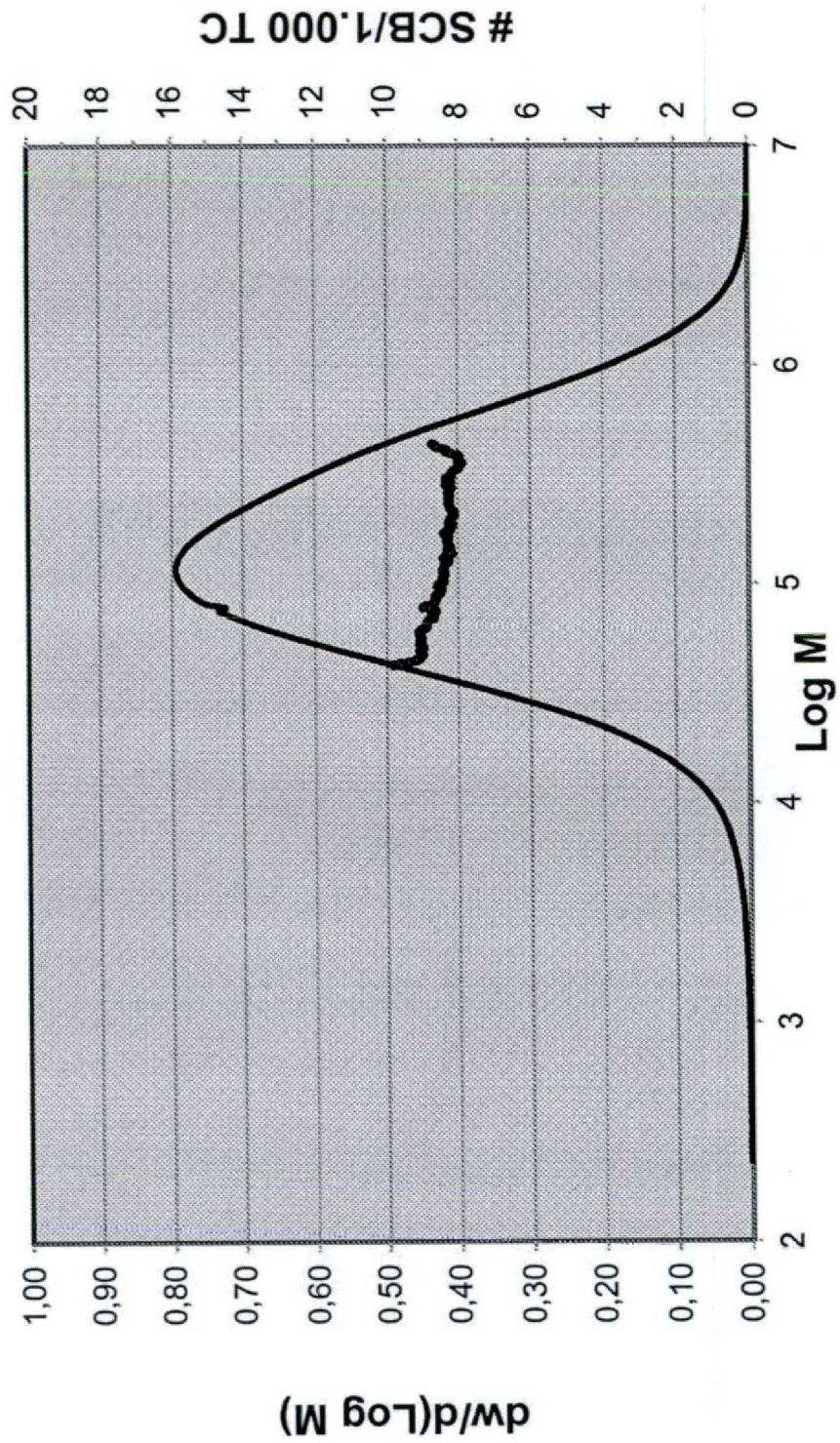


FIG. 2

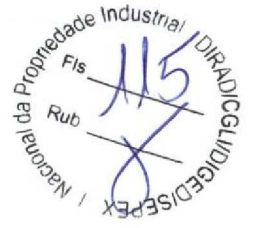
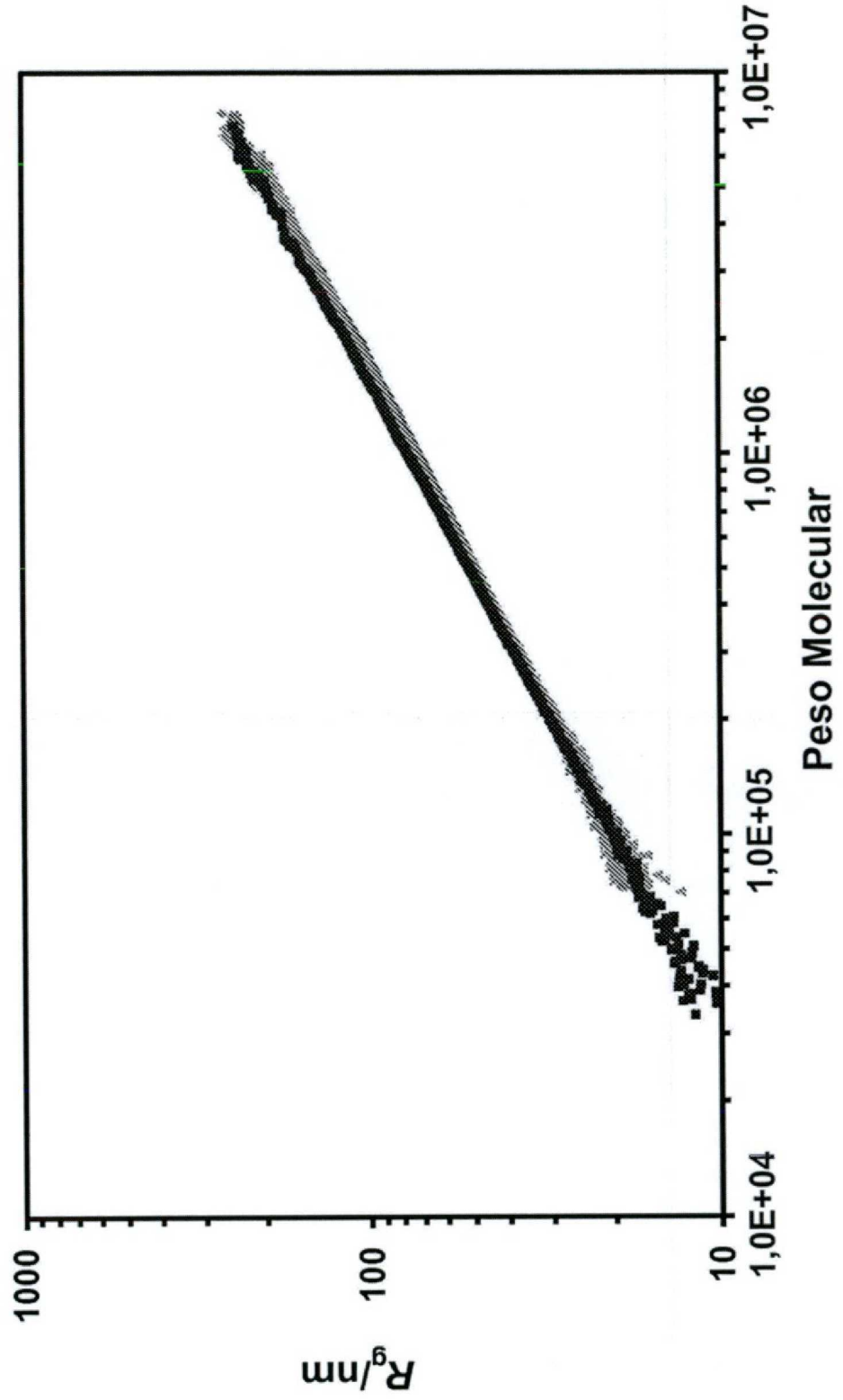
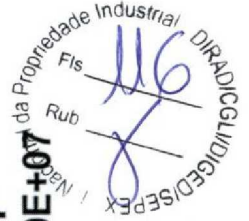


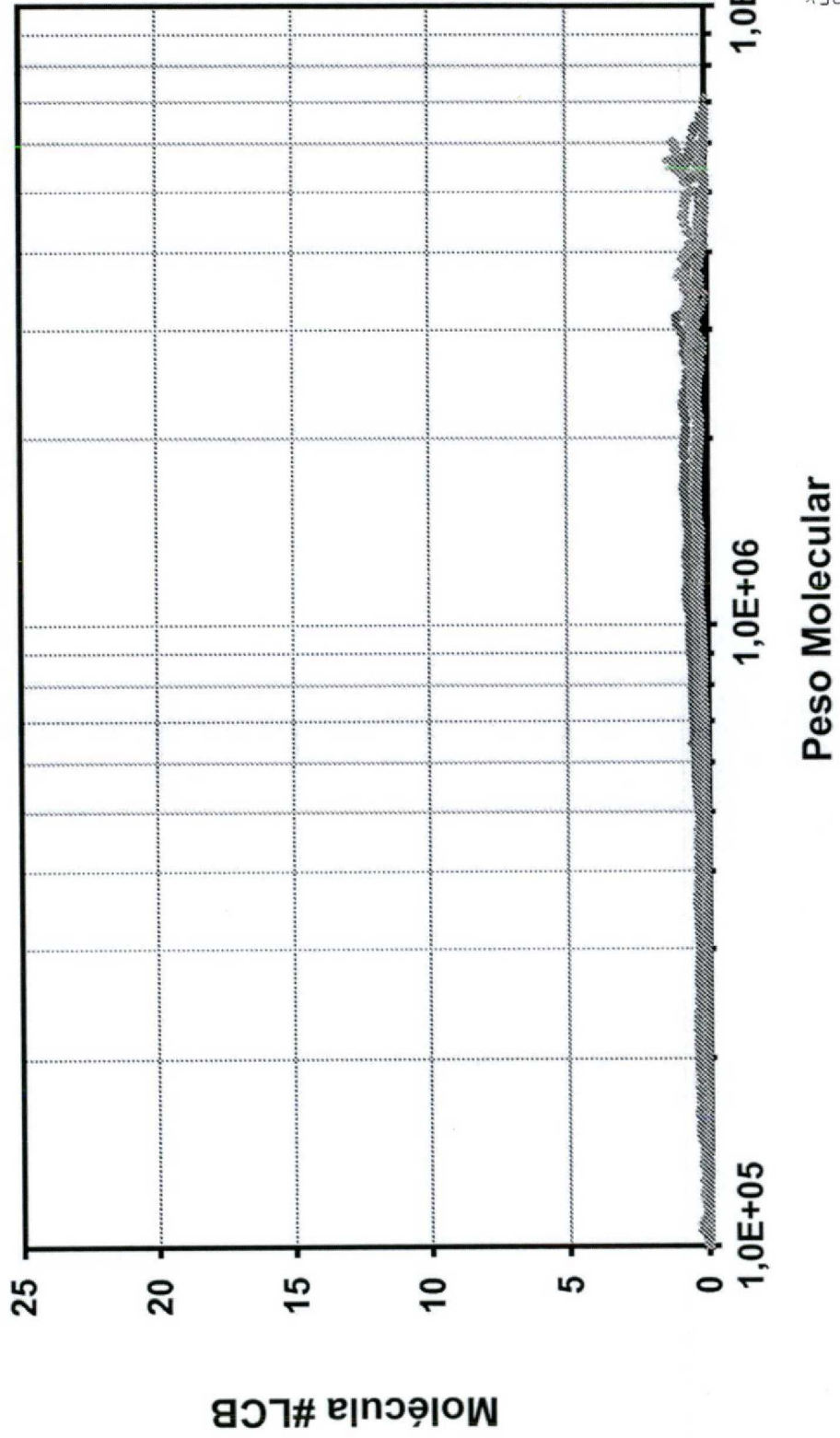
FIG. 3





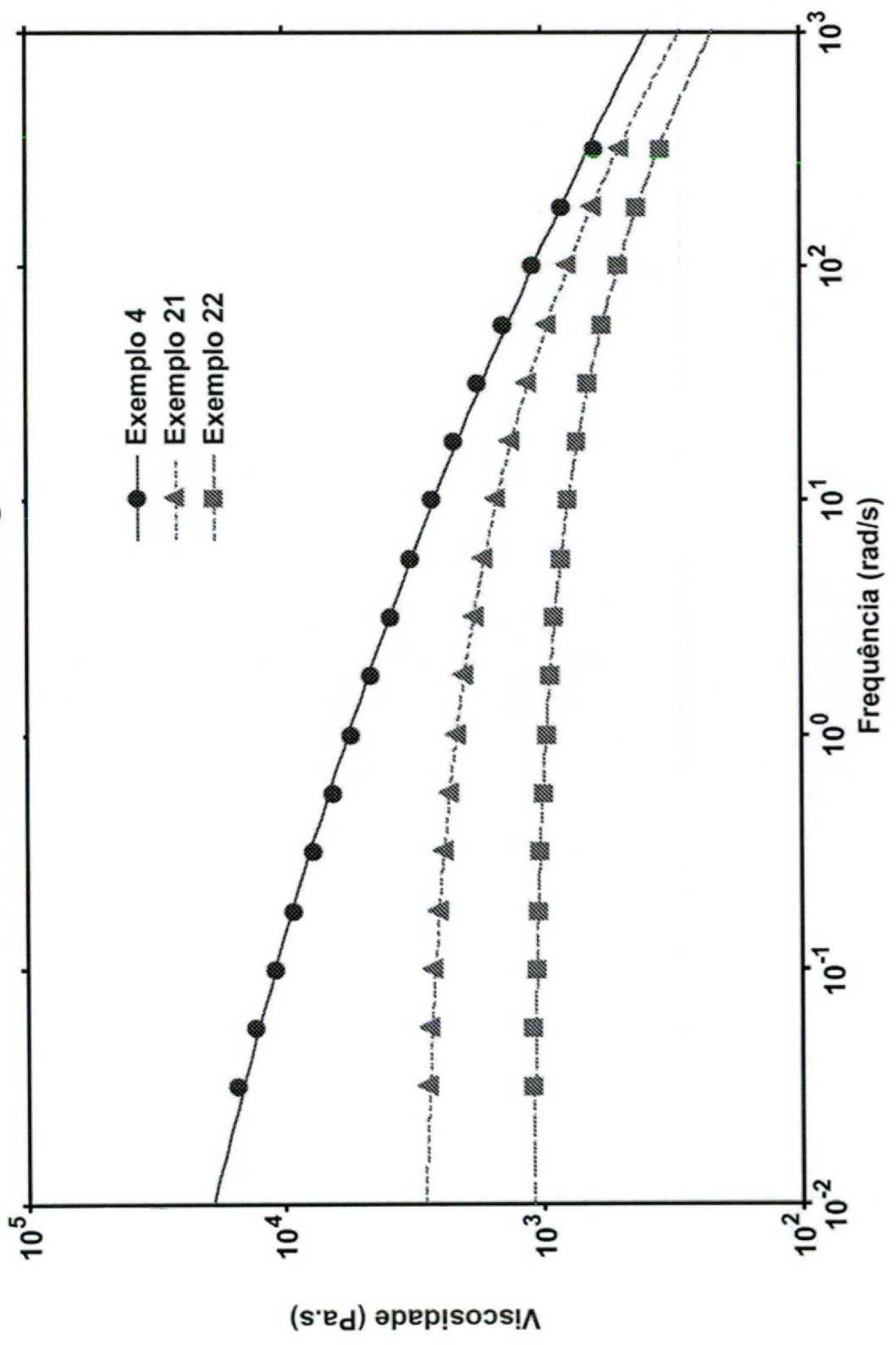
Distribuição de Ramificação em Cadeia Longa

FIG. 4



Viscosidade de Fusão Dinâmica contra Frequência Efeito de DEZ em Reologia Dinâmica

FIG. 5



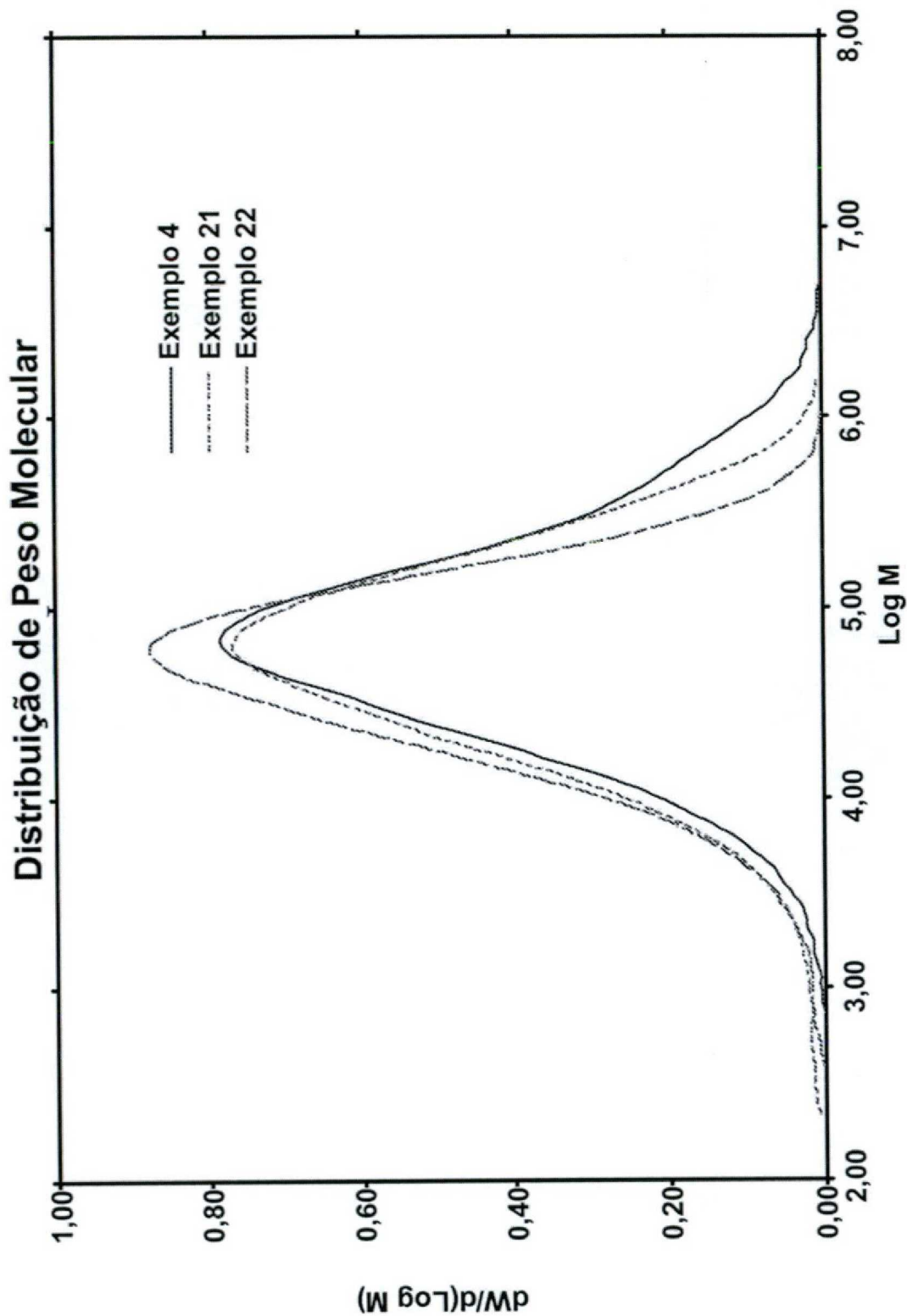
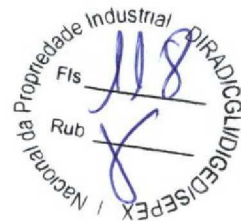


FIG. 6