



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

(11) BR 112012022316-0 B1



(22) Data do Depósito: 03/03/2011

(45) Data de Concessão: 24/12/2019

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UM SISTEMA DE CATALISADOR SUPORTADO, SISTEMA DE CATALISADOR SUPORTADO OBTIDO POR UM PROCESSO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA POLIOLEFINA, PROCESSO PARA PREPARAR UM POLIPROPILENO E POLIOLEFINA OBTIDA POR UM PROCESSO

(51) Int.Cl.: C08F 10/00; C08F 4/02.

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2010 EP 10155537.3; 12/08/2010 EP 10172638.8.

(73) Titular(es): TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY.

(72) Inventor(es): CHRISTOPHER WILLOCQ; MARTINE SLAWINSKI; AURÉLIEN VANTOMME.

(86) Pedido PCT: PCT EP2011053233 de 03/03/2011

(87) Publicação PCT: WO 2011/107560 de 09/09/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 04/09/2012

(57) Resumo: SUPORTES DE CATALISADOR MODIFICADO. Um processo para preparar um sistema de catalisador constituindo os seguintes passos: a. titanação de um suporte de catalisador contendo sílica tendo uma superfície específica de 150 m²/g a 800 m²/g, preferivelmente 280 a 600 m²/g, com ao menos um composto de titânio vaporizado da fórmula geral selecionada de R_ni (OR')_m e (RO)_n Ti(OR') em que R e R' são os mesmos ou diferentes e são selecionados dos grupos de hidrocarbílio contendo de 1 a 12 carbonos e halogênios, e em que n é 0 a 4, m é 0 a 4 e m + n igual a 4, para formar um suporte de catalisador contendo sílica titanado tendo ao menos 0,1% de peso de Ti baseado no peso do suporte de catalisador contendo sílica titanado, b. tratar o suporte com um agente de ativação do catalisador, preferivelmente um alumoxano. c. tratar o suporte titanado com ao menos um metaloceno durante ou depois do passo (b).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: **“PROCESSO PARA PREPARAR UM SISTEMA DE CATALISADOR SUPORTADO, SISTEMA DE CATALISADOR SUPORTADO OBTIDO POR UM PROCESSO, PROCESSO PARA PREPARAR UMA POLIOLEFINA, PROCESSO PARA PREPARAR UM POLIPROPILENO E POLIOLEFINA OBTIDA POR UM PROCESSO”**

CAMPO DE INVENÇÃO

[001] A invenção se relaciona a um processo para preparar suportes de catalisador modificados, em particular suportes de catalisador conveniente para sistemas de catalisador de metaloceno. A invenção também se relaciona ao sistema de suporte de catalisador obtido de acordo com este processo, o processo de polimerização de olefina usando tal suporte e a poliolefina obtida assim.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Sistemas de catalisador de metaloceno da invenção são extensivamente usados numa variedade de sistemas de polimerização, inclusive a polimerização de olefinas. Geralmente, para obter a atividade de catalisadores de metaloceno mais alta, é necessário usá-los com um agente de ativação de organoaluminóxano, tal como metilaluminóxano (MAO). Este sistema resultante do catalisador geralmente é referido a um sistema de catalisador homogêneo uma vez que pelo menos parte do metaloceno ou o organoaluminóxano está na solução nos meios de polimerização. Estes sistemas de catalisadores homogêneos tem a desvantagem que consiste no fato de que quando eles são usados sob condições de polimerização de suspensão espessa, eles produzem polímeros que se ligam às paredes do reator durante o processo de polimerização (geralmente referido como "sujeira") de e/ou polímeros tendo tamanho de partícula pequeno e baixa densidade de massa que limitam sua utilidade comercial. Vários métodos foram propostos num esforço para superar as desvantagens dos sistemas de catalisador de metaloceno homogêneo. Geralmente, estes procedimentos envolveram o sistema catalisador de prepolimerização do aluminóxano metaloceno e/ou suportar os componentes do

sistema de catalisador num transportador poroso (também conhecido como um "sólido particulado" ou "suporte"). O transportador poroso é geralmente um suporte que contém sílica. Outra consideração importante no desenvolvimento de catalisadores de metalloceno é o rendimento do polímero sólido que é obtido empregando uma determinada quantidade de catalisador numa determinada quantidade de tempo. Isto é conhecido como a "atividade" do catalisador. Há uma procura contínua por catalisadores de metalloceno e técnicas para preparar tais catalisadores que resultam em atividade melhorada para a polimerização de olefinas. Uma atividade melhorada significa que menos catalisador necessita ser usado para polimerizar mais olefinas, reduzindo assim os custos consideravelmente, uma vez que os metallocenos são mais caro que Ziegler-Natta e catalisadores de cromo.

[003] Várias tentativas foram feitas a suportes de sílica de titanato para uso em polimerizações de etileno catalisados de metalloceno. Jongsomjit et al. (Molecules 2005, 10, 672, Ind. Eng. Chem. Re. 2005, 44, 9059 e Catalysis Letters Vol. 100, No. 3-4, April 2005) divulga a titanação de sílica para polimerização de etileno catalizado de zirconoceno, em que o suporte está definitivamente preparado segundo Conway et al. (J. Chem. Soc, Faraday transport J, 1989, 85 (1), 71-78), de forma que (sem ser ligado à teoria) a titania é misturada em toda a parte do suporte de catalisador. Sem ser ligado à teoria presume-se que a atividade é limitada, porque os grãos do catalisador não são dados suficientemente frágeis para estourar durante a polimerização e libertar os sítios ativos. Além disso, a interação de Ti com os sítios ativos não é otimizada. Além disso, a interação do MAO com o TiOH e/ou SiOH é diferente.

[004] A EP 0882 743 revela um procedimento de titanação em que o composto de titânio é bombeado como um líquido na zona de reação onde ele vaporiza o titanato um catalisador à base de cromo suportado. Este procedimento é estritamente aplicável aos catalisadores de cromo (os catalisadores do tipo Philipp) isto é, somente os catalisadores de cromo suportados são titanatados deste modo para obter cadeias de polímero mais

curtas durante a polimerização de olefinas. Não há nenhum estímulo a um suporte titanado (que não contém nenhum cromo) do mesmo modo para o uso na polimerização de olefina catalisada de metalloceno com a esperança de aumentar a atividade do sistema do catalisador. Os catalisadores de cromo compreendem uma classe inteiramente diferente de catalisador de metallocenos, sendo este de sítio único e muito mais sensível a venenos. Eles passam por tais mecanismos de reação completamente diferentes de maneira que as poliolefinas se preparadas com catalisadores de cromo e catalisadores de metallocenos apresentam estruturas moleculares muito diferentes, notavelmente os metallocenos fornecem poliolefinas de distribuições de peso moleculares mais estreitas. Além disso, os catalisadores de cromo depois de ser titanados necessitam condições de ativação severas, por exemplo, temperaturas de ativação de pelo menos 700°C, para que os compostos de titânio se inflamem para produzir pelo menos parcialmente TiO_2 .

[005] Assim, um suporte de catalisador é necessário para catalisadores de metalloceno com a atividade melhorada, sem necessitar de condições de ativação severas ou tempos de residência longos.

[006] Um objetivo da presente invenção é fornecer um novo suporte de catalisador melhorado que contém sílica de metallocenos.

[007] É outro objetivo da presente invenção fornecer sistemas de catalisador de metalloceno suportado que têm uma atividade catalítica mais alta.

[008] Além disso, é um objetivo da presente invenção obter poliolefinas com um resíduo catalítico mais baixo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[009] Pelo menos um dos objetivos é resolvido pela presente invenção.

[010] A invenção abrange um processo para preparar um sistema de catalisador suportado constituindo os seguintes passos, preferivelmente na ordem dada:

a. titanação de um suporte de catalisador contendo sílica tendo uma superfície específica de 150 m²/g a 800 m²/g, preferivelmente 280 a 600 m²/g,

mais preferivelmente 280 m²/g a 400 m²/g, preferivelmente numa atmosfera de ar gás seco e inerte e/ou ar, preferivelmente em ao menos 220° C, com ao menos um composto de titânio vaporizado da fórmula geral selecionada de R_nTi (OR')_m e (RO)_nTi(OR')_m, em que R e R' são o mesmo ou diferentes e são selecionados dos grupos de hidrocarbíl contendo de 1 a 12 carbonos e halogênios, e em que n é 0 a 4, m é 0 a 4 e m + n igual a 4, para formar um suporte de catalisador titanado que contém sílica possuindo ao menos 0,1 % de peso de Ti baseado no peso do suporte do catalisador titanado contendo sílica.

b. tratar o suporte titanado com um agente de ativação do catalisador, preferivelmente um alumoxano.

c. tratar o suporte titanado com um metaloceno durante ou depois da etapa (b).

[011] O sistema de catalisador suportado obtido de acordo com o processo da invenção (em particular de acordo com o processo das reivindicações 1 a 7 abaixo) também é coberto. É notado que o sistema de catalisador suportado obtido de acordo com este método tem titânio depositado na superfície do suporte que contém sílica (ver Fig. 5). Além disso, foi observado que as partículas de suporte do catalisador têm surpreendentemente uma morfologia aprimorada, particularmente ao se constituir de 0,1 a 12 % de peso de Ti baseado no peso do suporte de catalisador contendo sílica titanado.

[012] Em outra modalidade, um sistema de catalisador de metaloceno apoiado é fornecido tendo um conteúdo de Ti de 0,1 a 12 % de peso baseado no peso do suporte de catalisador contendo sílica titanado, uma relação molar atômica de Ti ao metal de transição M, selecionado de zircônio, háfnio e vanádio, (Ti/M) de 0,13 a 500 e preferivelmente uma relação molar atômica de Cl a Ti (Cl/Ti) menor que 2,5.

[013] Numa modalidade mais preferida, o sistema de catalisador de metaloceno suportado tem um conteúdo de Ti de 0,1 a 10 % de peso baseado no peso do suporte de catalisador contendo sílica titanado, uma relação molar atômica de Ti/M de 1,3 a 420 e preferivelmente uma relação molar atômica de

Cl/Ti menor que 2,5.

[014] É também fornecido um processo para preparar um polietileno constituindo o passo de polimerização de olefinas, preferivelmente etileno ou propileno, na presença de um sistema de catalisador suportado de acordo com a invenção, ou na fase de gás ou na fase de suspensão espessa ou unicamente no caso de polimerização de propileno, em massa. Opcionalmente a olefina é copolimerizada com um ou mais comonômeros de alfa-olefina.

[015] A poliolefina obtida usando o sistema de catalisador suportado obtido de acordo à invenção é também abrangida pela invenção.

[016] Em outra modalidade, uma poliolefina é fornecida para ter uma relação molar atômica de Ti/M, em que M é selecionado de zircônio, háfnio e vanádio, de 0,13 a 500, preferivelmente 1,3 a 420, e preferivelmente uma relação molar atômica de Cl/Ti menor que 2,5.

[017] Surpreendentemente o suporte de catalisador de acordo com a invenção melhora a atividade do metalloceno depositado aqui. É conseqüentemente, sem ser ligada a teoria que a etapa de titanação de acordo com a invenção faz com que o composto de titânio esteja presente predominantemente na superfície do suporte, deixando assim os grãos do catalisador mais frágeis, e permitindo o suporte contendo sílica quebrar e/ou romper durante polimerização para fornecer sítios ativos ainda mais acessíveis. Além do mais, a distribuição do MAO e sua interação com TiOH e SiOH é otimizada. O efeito eletrônico da distribuição específica de Ti na superfície do grão do catalisador aumenta a atividade do sistema do catalisador. O aumento em atividade significa que menos resíduos catalíticos residem no produto final de poliolefina e o conteúdo volátil é reduzido, que são características particularmente interessantes do ponto de vista da saúde e segurança.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 representa uma comparação das atividades catalíticas do sistema de catalisador de metalloceno constituindo porcentagens diferentes de peso de Ti adicionadas de acordo com a invenção com a atividade catalítica do

sistema de catalisador de metalloceno sem titânio para homo e copolimerizações de etileno.

A figura 2 representa o perfil de temperatura de ativação do sistema de catalisador de metalloceno de acordo com a invenção.

A figura 3 representa o perfil de temperatura de ativação do sistema de catalisador de metalloceno sem Titânio.

A figura 4 representa uma comparação das atividades catalíticas do sistema de catalisador de metalloceno constituindo 2 % de peso de Ti adicionado de acordo com a invenção com a atividade catalítica do sistema de catalisador de metalloceno sem titânio para polimerizações de propileno.

A figura 5 representa um sistema de catalisador contendo sílica suportado titanado SEM, mostrando a concentração mais alta de Ti na superfície das partículas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O sistema do catalisador

[018] A presente invenção se relaciona a um processo para preparar um suporte de catalisador contendo sílica, para preparar o sistema de catalisador preparado com dito suporte e para a produção de poliolefinas com dito sistema de catalisador. O suporte de acordo com a invenção é particularmente apropriado para a polimerização de catalisador de metalloceno, uma vez que aumenta a atividade do sistema de catalisador de metalloceno consideravelmente.

[019] Suportes convenientes usados nesta invenção são à base de sílica e constitui sílica amorfa tendo uma superfície de ao menos 150 m²/g, preferivelmente de ao menos 200 m²/g, mais preferivelmente de ao menos 280 m²/g, e no máximo de 800 m²/g, preferivelmente no máximo de 600 m²/g, mais preferivelmente no máximo de 400 m²/g e mais preferivelmente no máximo de 380 m²/g. A superfície específica é medida por adsorção de N₂ usando a técnica conhecida de BET.

[020] Os suportes que contém sílica apresentam ao menos 20, 40, ou 50%

por peso de sílica amorfa. O suporte que contém sílica também pode conter um ou mais de alumínio, magnésios, titânios, zircônios e similares.

[021] Preferivelmente o suporte é um suporte de sílica, isto é, essencialmente 100% por peso de sílica, ou um suporte de sílica-alumínio. No caso de suportes de sílica-alumínio, o suporte preferivelmente constitui um máximo de 15% por peso de alumínio.

[022] Em geral, os suportes vantajosamente têm um volume de poro de 1 cm³/g a 3 cm³/g. Os suportes com um volume de poro de 1,3 - 2.0 cm³/g são preferidos. O volume de poro é medido por desorção de N₂ utilizando o método de poros BJH com um diâmetro menor que 1000 Å. Os suportes com uma porosidade muito pequena podem resultar em uma perda de potencial do índice de derretimento e na atividade mais baixa. Os suportes com um volume de poro maior que 2,5 cm³/g são menos desejáveis porque eles podem necessitar de passos de preparação especialmente caros (por exemplo, secagem azeotrópica) durante sua síntese. Além disso, uma vez que eles são geralmente mais sensíveis ao atrito durante a manipulação, ativação ou uso do catalisador na polimerização, estes suportes levam normalmente a uma maior produção de polímeros finos, que é prejudicial num processo industrial.

[023] O suporte contendo sílica pode ser preparado por várias técnicas conhecidas tal como, mas não limitado a gelificação, precipitação e/ou secagem por pulverização. Geralmente, o tamanho da partícula D50 é de 5 µm, preferivelmente de 30 µm e mais preferivelmente de 35 µm, até 150 µm, preferivelmente até 100 µm e mais preferivelmente até 70 µm. D50 é definido como o diâmetro de partícula, onde 50 % por peso de partículas têm um diâmetro menor e 50 % de peso de partículas tem um diâmetro maior. O tamanho de partícula de D90 é de até 200 µm, preferivelmente até 150 µm, mais preferivelmente até 110 µm. D90 é definido como o diâmetro de partícula onde 90 % de peso de partículas têm um diâmetro menor e 10 % de peso de partículas tem um diâmetro maior. O tamanho de partícula de D10 é de ao menos 2 µm, preferivelmente ao menos 5 µm. D10 é definido como o diâmetro de partícula

onde 10 % de peso de partículas têm um diâmetro menor e 90 % de peso de partículas tem um diâmetro maior. A distribuição de tamanho de partícula é determinado usando uma granulometria de difração de luz, por exemplo, usando o Malvern Mastersizer 2000. A morfologia de partícula é preferivelmente microesferoidal para favorecer a fluidização e reduzir o desgaste.

[024] O suporte contendo sílica é seco antes e/ou durante e/ou depois da titanação. Se seco antes, o suporte pode ser submetido a um pré-tratamento para desidratá-lo e expelir fisicamente a água adsorvida. O passo de desidratação é preferivelmente executado aquecendo o catalisador a uma temperatura de ao menos 100° C, mais preferivelmente de ao menos 250°C e ainda preferivelmente de ao menos 270° C. A secagem pode acontecer numa atmosfera de gás e/ou de ar seco e inerte, mas preferivelmente numa atmosfera de gás seco e inerte, por exemplo, nitrogênio. A secagem pode ser executada num leito fluidizado e numa atmosfera de gás seco e inerte, por exemplo, nitrogênio. O passo de tal desidratação geralmente pode ser executado por 0,5 a 6 horas. Este passo geralmente dura por ao menos 1 hora, mais preferivelmente ao menos 2 horas, mais preferivelmente ao menos 4 horas.

[025] O suporte também pode ser seco/aquecido depois da titanação, preferivelmente a uma temperatura de 350°C a 800°C, mais preferivelmente 400°C a 700°C, ainda preferivelmente em torno de 450°C.

[026] O suporte que contém sílica é carregado com um ou vários compostos de titânio depois ou durante a secagem. Uma vez que o objetivo é fornecer um suporte de catalisador adequado para os catalisadores de metalloceno, o passo de titanação não necessita a presença do cromo (a presença do cromo implicaria no fato de um catalisador de cromo fosse considerado, o que não é o caso aqui). Os compostos de titânio podem ser da fórmula $R_nTi(OR')_m$, $(RO)_nTi(OR')_m$ e misturas destes, em que R e R' são os mesmos grupos hidrocarbíl ou diferentes contendo 1 a 12 átomos de carbono ou halogênio selecionado preferivelmente de cloro ou flúor, e em que o m e n são iguais a 0, 1, 2, 3 ou 4 e o m + n igual a 4. Contudo, preferivelmente, a proporção molar atômica Cl/Ti permanece abaixo

de 2,5. Preferivelmente, os compostos de titânio são o titânio tetraalcóxidos $Ti(OR')_4$ em que cada R' é o mesmo ou diferente e pode ser um grupo alquil ou cicloalquil cada um possuindo de 3 a 5 átomos de carbono. As misturas destes compostos também podem ser usadas. Preferivelmente, os compostos de titânio são selecionados de $Ti(OC_4H_9)$ e $Ti(OC_3H_7)_4$, preferivelmente uma mistura de ambos, mais preferivelmente uma mistura tendo uma relação de peso de 20,80 de $Ti(OC_4H_9)$ a $Ti(OC_3H_7)$. A titanação é preferivelmente executada introduzindo progressivamente o composto de titânio num fluxo de um gás seco e inerte não-oxidável, por exemplo, nitrogênio e/ou ar. Mais preferivelmente, a titanação é executada num fluxo de um gás seco e inerte. O passo de titanação é executado numa temperatura de modo que o composto de titânio esteja presente em sua forma vaporizada. A temperatura é mantida preferivelmente em ao menos 220° C, mais preferivelmente em ao menos 250°C e mais preferivelmente em ao menos 270° C. O composto de titânio pode ser bombeado como um líquido na zona de reação onde é vaporizado.

[027] Este passo de titanação é controlado de modo que a quantidade total de titânio depositado seja de 0,1 % de peso até 60 % de peso baseado no peso do suporte do catalisador contendo sílica titanado, preferivelmente de 0,1 % de peso a 25 % de peso, mais preferivelmente de 0,5 % de peso a 15 % de peso, ainda mais preferivelmente de 1 % de peso a 12 % de peso e mais preferivelmente de 1% de peso a 10 % de peso. A quantidade total de composto de titânio introduzido no fluxo de gás é calculada para obter o conteúdo de titânio necessário no suporte do catalisador resultante e o índice progressivo de fluxo do composto de titânio é ajustado para fornecer um período de reação de titanação de 0,5 a 2 horas.

[028] Preferivelmente, o passo de titanação é controlado de modo que a relação da área específica de superfície do suporte ao conteúdo de titânio do suporte de catalisador resultante seja de 5000 a 20000 m²/g Ti, e mais preferivelmente de 5000, 6500, 7500 ou 9000 m²/g Ti, até 12000, 15000 ou 20000 m²/g Ti. Numa modalidade preferida, se o suporte tem uma superfície

específica de ao menos 250 m²/g e menor que 380 m²/g, a relação de área específica de superfície so suporte ao conteúdo de titânio do suporte titanado varia de 5000 a 20000 m²/g Ti, e se o suporte tem uma superfície específica de ao menos 380 e menor que 400 m²/g, a relação de superfície específica do suporte ao conteúdo de titânio do suporte de catalisador titanado varia de 5000 a 8000 m²/g Ti.

[029] Depois da introdução do composto de titânio, o suporte de catalisador pode ser lavado com água embaixo de um fluxo de gás por um período de tipicamente 0,75 a 2 horas. Os passos de desidratação e de titanação são preferivelmente executados na fase de vapor num leito fluidizado.

[030] Depois disso, o suporte é preferivelmente aquecido a uma temperatura de 350°C a 800°C, mais preferivelmente 400°C a 700°C, mais preferivelmente em torno de 450°C. Este passo, geralmente, dura por pelo menos 1 hora, mais preferivelmente pelo menos 2 horas, e mais preferivelmente ao menos 4 horas.

[031] Depois a titanação, o suporte de catalisador titanado pode ser armazenado sob uma atmosfera seca e inerte, por exemplo, nitrogênio, a temperatura ambiente.

[032] O suporte de catalisador é tratado com um agente de ativação do catalisador depois da titanação. Numa modalidade preferida, o alumoxano ou uma mistura de alumoxano são usados como um agente de ativação para o metaloceno, mas nenhum outro agente de ativação conhecido no estado da técnica pode ser usado, por exemplo, compostos de borano. O alumoxane pode ser usado junto com o metaloceno para melhorar a atividade do sistema de catalisador durante a reação de polimerização. Como usado aqui, o termo alumoxane é usado permutavelmente com aluminoxano e se refere a uma substância, que é capaz de ativar o metaloceno.

[033] Alumoxanos usados de acordo com a presente invenção compreende alumoxanos de alquil oligomérico linear e/ou cíclico. Numa modalidade, a invenção fornece um processo em que dito alumoxano tem fórmula (III) ou (IV)

$R-(Al(R)-O)_x-AlR_2$ (III) para alumoxanos oligoméricos lineares; ou
 $(-Al(R)-O)_y$ (IV) para alumoxanos oligoméricos cíclicos.

em que x é 1-40, e preferivelmente 10-20;

em que y é 3-40, e preferivelmente 3-20; e

em que cada R independentemente é selecionado de um C₁-C₈ alquil, e preferivelmente é metil.

[034] Numa modalidade preferida, o alumoxano é metilalumoxano (MAO). Geralmente, na preparação de alumoxanos, por exemplo, trimetil de alumínio e água, uma mistura de compostos lineares e cíclicos é obtida. Os métodos para produzir alumoxanos são conhecidas no estado da técnica e não será, portanto, descrito em detalhe aqui.

[035] O tratamento do suporte de catalisador com o alumoxano pode ser executado de acordo com qualquer método conhecido por um técnico no assunto. Vantajosamente, o alumoxano, preferivelmente MAO, é misturado num diluente/solvente inerte, preferivelmente tolueno, com o suporte de catalisador. A deposição de alumoxano ocorre preferivelmente numa temperatura entre 60°C a 120°C, mais preferivelmente 80°C a 120°C, mais preferivelmente 100 a 120°C.

[036] O suporte de catalisador é tratado com um metaloceno tanto durante o tratamento com o agente de ativação do catalisador (método de 1-pot) ou depois disso. Qualquer metaloceno conhecido no estado da técnica pode ser aplicado, incluindo a mistura de diferentes metalocenos. Como usado aqui, o termo "metalloceno" se refere a um complexo de metal de transição com uma estrutura coordenada, consistindo num átomo de metal unidos a um ou mais ligantes. Os metalocenos usados de acordo com a invenção preferivelmente são escolhidos a partir da fórmula (I) ou (II):

$(Ar)_2MQ_2$ (I); ou

$R''(Ar)_2MQ_2$ (II)

em que os metalocenos de acordo com a fórmula (I) são metalocenos não têm pontes e os metalocenos de acordo com a fórmula (II) são metalocenos com pontes;

em que dito metaloceno de acordo a fórmula (I) ou (II) tem dois Ar ligados a M podem ser os mesmos ou diferentes um do outro;

em que Ar é um anel aromático, o grupo ou fração e em que cada Ar é independentemente selecionado do grupo que consiste em ciclopentadienil, indenil, tetrahidroindenil ou fluorenil, em que cada um dos ditos grupos podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes cada um independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio e um hidrocarbil tendo 1 a 20 átomos de carbono e em que dito hidrocarbil contém opcionalmente um ou mais átomos selecionados do grupo constituindo B, Si, S, O, F e P;

em que M é um metal de transição M selecionado do grupo consistindo de titânio, zircônio, háfnio e vanádio; e preferivelmente é zircônio;

em que cada Q é independentemente selecionado do grupo composto de halogênio; um hidrocarboxil possuindo 1 a 20 átomos de carbono; e um hidrocarbil possuindo 1 a 20 átomos de carbono e em que dito hidrocarbil contém opcionalmente um ou vários átomos selecionados do grupo que compreende B, Si, S, O, F e P; e

em que R" é um grupo divalente ou uma fração ligando com pontes os dois grupos Ar e selecionado do grupo composto de um C₁-C₂ alquilenos, um germânio, um silício, um siloxano, um alquilfosfina e uma amina, e em que dito R' é opcionalmente substituído com um ou vários substituintes cada um independentemente selecionado do grupo que compreende um hidrocarbil possuindo de 1 a 20 átomos de carbono e em que dito hidrocarbil contém opcionalmente um ou vários átomos selecionados do grupo que compreende B, Si, S, O, F e P.

[037] O termo "hidrocarbil" possui 1 a 20 átomos de carbono como usado aqui é pretendido referir-se a uma fração selecionada do grupo que compreende um C₁-C₂ alquil; C₃-C₂₀ cicloalquil; C₆-C₂₀ aril; C₇-C₂₀ alquilaril e C₇-C₂₀ arilalquil linear ou ramificados, ou combinações destes.

[038] Grupos exemplares de hidrocarbil são metil, etil, propil, butil, amil,

isoamil, hexil, isobutil, heptil, octil, nonil, decil, cetil, 2 -etilhexil, e fenil.

[039] Átomos de halogênio exemplares incluem cloro, bromo, flúor e iodo e átomos destes halogênios, onde o cloreto é preferido.

[040] Grupos exemplares de hidrocarboxi são metóxi, etóxi, propóxi, butóxi, e amilóxi.

[041] De acordo com a presente invenção, um processo é fornecido em que o monômero de etileno é polimerizado na presença de um metaloceno com ponte ou sem ponte. "Metalocenos com ponte" como usado aqui, são os metalocenos nos quais dois ligantes aromáticos de metal de transição, denominado como Ar na fórmula (I) e (II) são covalentemente ligados ou conectados por meio de uma ponte estrutural. Tal ponte estrutural, denominada R" na fórmula (I) e (II) confere estereorigidez ao metaloceno, isto é, o movimento livre do ligantes de metal é restringido. De acordo com a invenção, o metaloceno com ponte consiste de um estereoisômero meso ou racêmico.

[042] Os dois Ar podem ser os mesmos ou diferentes. Numa modalidade preferida, os dois Ar são ambos indenil ou ambos tetrahydroindenil em que cada um dos ditos grupos podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes, cada um independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio, halogênio e um hidrocarbíl tendo 1 a 20 átomos de carbono e em que dito hidrocarbíl opcionalmente contém um ou mais átomos selecionados do grupo constituindo B, Si, S, O, F e P. Se substituído, ambos os Ar são preferivelmente identicamente substituídos. No entanto, numa modalidade preferida, ambos os Ar são não substituídos.

[043] Numa modalidade preferida, o metaloceno usado no processo de acordo com a invenção é representado pela fórmula (I) ou (II) como dado acima,

[044] em que Ar está como definido acima, e em que ambos os Ar são os mesmos e são selecionados do grupo consistindo de ciclopentadienil, indenil, tetrahydroindenil e fluorenil, em que cada um dos ditos grupos podem ser opcionalmente substituído por um ou mais substituintes, cada um independentemente selecionado do grupo consistindo de halogênio e um

hidrocarbíl tendo 1 a 20 átomos de carbono como definido aqui;

[045] em que M é como definido acima, e preferivelmente é zircônio,

[046] em que Q é como definido acima, e preferivelmente ambos os Q são os mesmos e são selecionados do grupo consistindo de cloreto, fluoreto e metil, e preferivelmente são cloreto; e

[047] em que R" quando presente, está como definido acima e preferivelmente é selecionado do grupo consistindo de C₁-C₂ alquilenos, e um silício, e

[048] em que dito R" é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes cada um independentemente selecionado do grupo constituindo um halogênio, hidrosilil, hidrocarbíl tendo 1 a 20 átomos de carbono como definido aqui.

[049] Em outra modalidade preferida, o metalloceno usado num processo de acordo com a invenção é representado pela fórmula (I) ou (II) como dado acima,

[050] em que Ar é como definido acima, em que ambos os Ar são os mesmos e são selecionados do grupo consistindo em ciclopentadienil, indenil, tetrahidroindenil e fluorenil, em que cada um dos ditos grupos podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes, cada um independentemente selecionado do grupo consistindo em halogênio e um hidrocarbíl tendo 1 a 20 átomos de carbono como definido aqui;

[051] em que M é como definido acima, e preferivelmente é zircônio,

[052] em que Q é como definido acima, e preferivelmente ambos os Q são os mesmos e são selecionados do grupo consistindo em cloreto, fluoreto e metil, e preferivelmente são cloreto; e

[053] em que R" quando está presente, é como definido acima e preferivelmente é selecionado do grupo consistindo num C₁-C₂ alquilenos, e um silício, e em que dito R" é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes cada um independentemente selecionado do grupo constituindo um hidrocarbíl tendo 1 a 20 átomos de carbono como definido aqui.

[054] Numa modalidade, a invenção fornece um processo em que dito metaloceno é um metaloceno sem ponte.

[055] Numa modalidade preferida, a invenção fornece um processo em que dito metaloceno é um metaloceno sem ponte selecionado do grupo constituído de bis (iso-butilciclopentadienil) dicloreto de zircônio, bis (pentametilciclopentadienil) dicloreto de zircônio, bis (tetrahydroindenil) dicloreto de zircônio, bis (indenil) dicloreto de zircônio, bis(1,3-dimetilciclopentadienil) dicloreto de zircônio, bis (metilciclopentadienil) dicloreto de zircônio, bis (n-butilciclopentadienil) dicloreto de zircônio, e bis (ciclopentadienil) dicloreto de zircônio; e preferivelmente selecionado do grupo constituindo bis (ciclopentadienil) dicloreto de zircônio, bis (tetrahydroindenil) dicloreto de zircônio, bis (indenil) dicloreto de zircônio, e bis(1-metil-3-butil-ciclopentadienil) dicloreto de zircônio.

[056] Em outra modalidade, a invenção fornece um processo em que dito metaloceno é um metaloceno com ponte.

[057] Numa modalidade preferido, a invenção fornece um processo em que dito metaloceno é um metaloceno com ponte selecionado do grupo constituído de etileno bis (4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil) dicloreto de zircônio, etileno bis(1-indenil) dicloreto de zircônio, dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) dicloreto de zircônio, dimetilsilileno bis(2-metil-1H-ciclopenta[a]naftalen-3-il) dicloreto de zircônio, ciclohexilmetilsilileno bis[4-(4-tert-butilfenil)-2-metil-inden-1-il] dicloreto de zircônio, dimetilsilileno bis[4-(4-tert-butilfenil)-2-(ciclohexilmetil) inden-1-il] dicloreto de zircônio. O etileno bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenil) dicloreto de zircônio é particularmente preferido.

[058] Em outra modalidade preferida, a invenção fornece um processo em que dito metaloceno é um metaloceno com ponte selecionado do grupo constituído de difenilmetileno (3-t-butil-5-metil-ciclopentadienil) (4,6-di-t-butil-fluorenil) dicloreto de zircônio, di-p-clorofenilmetileno (3-t-butil-5-metil-ciclopentadienil) (4,6-di-t-butil-fluorenil) dicloreto de zircônio, difenilmetileno (ciclopentadienil) (fluoren-9-il) dicloreto de zircônio, dimetilmetileno

(ciclopentadienil) (2,7-di-tert-butil-fluoren-9-il) dicloreto de zircônio, dimetilmetileno [1-(4-tert-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) dicloreto de zircônio, difenilmetileno [1-(4-tert-butil-2-metil-ciclopentadienil)] (2,7-di-tert-butil-fluoren-9-il) dicloreto de zircônio, dimetilmetileno [1-(4-tert-butil-2-metil-ciclopentadienil)] (3,6-di-tert-butil-fluoren-9-il) dicloreto de zircônio, dimetilmetileno (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) dicloreto de zircônio e dibenzilmetileno (2,7-difenil-3,6-di-tert-butil-fluoren-9-il) (ciclopentadienil) dicloreto de zircônio.

[059] O suporte é tratado com o metaloceno, vantajosamente misturando o metaloceno desejado com o suporte de MAO modificado. Preferivelmente o processo de misturar ocorre à temperatura ambiente com uma duração de ao menos 15 min, preferivelmente ao menos 1 hora, mais preferivelmente ao menos 2 horas.

[060] Numa modalidade particular, a invenção fornece um processo em que a relação molar de alumínio fornecido pelo alumoxano ao metal de transição M, fornecido pelo metaloceno, da polimerização do catalisador está entre 20 e 200, e, por exemplo, entre 30 e 150, ou preferivelmente entre 30 e 100.

[061] Quando o sistema do catalisador tem de 0,1 a 12 % de peso de Ti baseado no peso do suporte do catalisador contendo sílica titanado, a relação molar atômica de Ti ao metal transição M (Ti/M) em que M é um metal de transição selecionado de zircônio, háfnio e vanádio, do sistema do catalisador suportado é de 0,13 a 500 e a relação molar atômica de Cl/Ti é preferivelmente menor que 2,5. Quando o sistema do catalisador da invenção tem um conteúdo preferido de Ti de 1 a 10 % de peso baseado no peso do suporte do catalisador contendo sílica titanado, a relação molar atômica de Ti/M do sistema de catalisador suportado é de 1,3 a 420.

[062] O conteúdo de Cl, Ti e M são medidos por raio-X de fluorescência (XRF) como é conhecido no estado da técnica.

[063] Os detalhes e modalidades mencionadas acima em relação ao processo para produzir o sistema do catalisador suportado também se aplicam

com relação ao sistema do catalisador suportado propriamente.

Polimerização

[064] Os detalhes e modalidades mencionadas acima em conexão com o processo para produzir o suporte de catalisador e o sistema do catalisador suportado também se aplicam com relação ao processo de polimerização de olefina de acordo com a presente invenção. O método de polimerização de olefina (que inclui homo- e copolimerizações) da presente invenção é preferivelmente executado na fase líquida (isto é conhecido como "fase de suspensão espessa" ou "processo de suspensão espessa") ou na fase gasosa ou no caso de polimerização de propileno também num processo de massa na presença do sistema do catalisador suportado de acordo com a invenção. As combinações de diferentes processos são também aplicáveis.

Fase líquida

[065] Num processo de suspensão espessa (fase líquida), o líquido constitui a olefina, tanto propileno ou etileno, e onde necessário um ou mais comonômeros alfa-olefínicos compreendendo de 2 a 10 átomos de carbono, num diluente inerte. O comonômero pode ser selecionado de uma ou mais alfa-olefinas, tal como etileno (quando polimeriza o propileno), 1- butene, 1- hexeno, 4- metil 1- penteno, 1- hepteno e 1- octeno. Preferivelmente, se o propileno for copolimerizado, o comonômero selecionado é o etileno. Preferivelmente, se o etileno é copolimerizado, o comonômero é selecionado de um ou mais comonômeros alfa-olefínicos constituído de 3 a 10 átomos de carbono, preferivelmente de 1-hexeno. Em qualquer caso, o diluente inerte é preferivelmente isobutano.

[066] O processo de polimerização para etileno geralmente é executado numa temperatura de polimerização de 80 a 110°C e sob uma pressão de ao menos 20 bars. Preferivelmente, a temperatura varia de 85 a 110°C e a pressão é de ao menos 40 bars, mais preferivelmente de 40 a 42 bars.

[067] O processo de polimerização para propileno geralmente é executado numa temperatura de polimerização de 60 a 110°C e sob uma pressão de ao

menos 20 bars. Preferivelmente, a temperatura varia de 65 a 110° C, preferivelmente 70° a 100° C, mais preferivelmente 65 a 78°C e a pressão é de ao menos 40 bars, mais preferivelmente de 40 a 42 bars. Outros compostos tais como um metal de alquil ou hidrogênio podem ser introduzidos na reação de polimerização para regular a atividade e as propriedades do polímero tal como índice de fluxo de fundição. Num processo preferido da presente invenção, a polimerização ou processo de copolimerização é executado num reator de suspensão espessa, por exemplo, num reator líquido "*liquid-full loop reactor*".

Fase gasosa

[068] O sistema do catalisador da invenção é também particularmente adequado para polimerizações de fase gasosa de olefinas. Polimerizações de fase gasosa podem ser executadas em um ou mais leitos fluidizados ou reatores de leito sob agitação. A fase gasosa constitui a olefina a ser polimerizada, preferivelmente etileno ou propileno, se necessário um ou mais comonômeros alfa-olefínicos constituindo de 2 a 10 átomos de carbono, tal como etileno (quando propileno é polimerizado), 1- buteno, 1- hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno ou misturas destes e um gás inerte tal como nitrogênio. Preferivelmente, se o propileno é polimerizado, o comonômero selecionado é etileno. Preferivelmente, se o etileno é polimerizado, o comonômero selecionado é 1-hexeno. Em ambos os casos, opcionalmente um alquil de metal também pode ser injetado no meio de polimerização assim como um ou mais outros agentes de reação controla, por exemplo, hidrogênio. A temperatura do reator pode ser ajustada a uma temperatura de 60, 65, 70, 80, 85, 90 ou 95°C até 100, 110, 112 ou 115°C (Artigo 1: Technology and Economic Evaluation, Chem Systems, January 1998). Opcionalmente um diluente de hidrocarboneto tal como pentano, isopentano, hexano, isohexano, ciclohexano ou misturas destes podem ser usados se a unidade de fase gasosa é acionada no condensador assim chamado ou modo de super-condensação.

Volume

[069] O polipropileno também pode ser obtido usando o sistema do

catalisador de metalloceno da invenção por propileno polimerizado em um processo de volume, por exemplo, em um reator tipo “*loop reactor*” (Spheripol ®) ou um reator em tanque sob agitação contínua – “*stirred-tank reactor*” (CSTR), ou em um processo Spherizone ®, isto é, um reator de multi-zona circulante. As combinações dos tipos de processos acima mencionados são também aplicáveis p. ex. reator em tanque sob agitação contínua – “*stirred-tank reactor*” (CSTR) em condições de volume, seguidas por um reator de fase gasosa. Quanto à suspensão espessa e processo de fase gasosa, onde necessário, o propileno pode ser copolimerizado com um ou mais comonômeros alfa-olefínicos constituídos de 2 a 10 átomos de carbono, preferivelmente etileno.

Atividade aumentada

[070] Surpreendentemente, foi descoberto que o sistema do catalisador suportado de acordo com a invenção melhora muito a atividade catalítica dos sistemas do catalisador de metalloceno.

[071] Numa modalidade, foi descoberto que a atividade catalítica de um sistema do catalisador de metalloceno aumenta em aproximadamente 40% usando um suporte titanado de acordo com a invenção na polimerizações de etileno, em relação a um suporte não-titanado. A atividade do sistema do catalisador aumentou em mais de 60% o etileno copolimerizado com um comonômero. A atividade do sistema do catalisador aumentou em aproximadamente 35% quando o propileno é polimerizado.

[072] Surpreendentemente, sob condições industriais, por exemplo, num reator do tipo “*double slurry loop reactor*” (isto é, “*Advanced Double Loop*” - dois reatores do tipo “*slurry loop reactors*” ligados em série), as atividades observadas para homopolimerização de olefina com o catalisador da invenção são mais altas que em processos de copolimerização sob as mesmas condições. 100% de aumento na atividade foi observado.

Poliiolefina

[073] A invenção também abrange a poliolefina usando o sistema de catalisador suportado obtido da invenção. Quando o sistema de catalisador da

invenção tem um conteúdo de Ti de 1 a 12 % de peso baseado no peso do suporte de catalisador contendo sílica titanado, a poliolefina obtida desse modo tem uma relação molar atômica de Ti ao metal de transição M, isto é Ti/M , em que M é selecionado de um ou mais dentre os elementos zircônio, háfnio e vanádio, de 0,13 a 500. Quando o sistema do catalisador da invenção tem um conteúdo de Ti de 1 a 10 % de peso baseado no peso do suporte do catalisador contendo sílica titanado, a poliolefina obtida assim preferivelmente tem uma relação molar atômica de Ti/M de 1,3 a 420. O metal de transição M indica que a poliolefina foi obtida na presença de ao menos um metaloceno. Além disso, a relação molar atômica de Cl/Ti da poliolefina deve ser menor que 2,5. Isto indica que a poliolefina foi obtida na ausência de um catalisador de Ziegler-Natta, uma vez que catalisadores de Ziegler-Natta incluem grandes quantidades de Cl. A presença de Ti indica o uso de um composto contendo Ti para incrementar a atividade catalítica do metaloceno.

[074] Assim em outra modalidade, a invenção abrange uma poliolefina tendo uma relação molar atômica de Ti/M de 0,13 a 500, preferivelmente 1,3 a 420, em que M é selecionado de um ou mais elementos dentre zircônio, háfnio e vanádio, e preferivelmente uma relação molar atômica de Cl/Ti menor que 2,5.

[075] O conteúdo de Ti e M da poliolefina é medido através da espectroscopia de emissão atômica de plasma acoplada por indução (ICP-AES) como é conhecida no estado da técnica. O conteúdo de Cl é medido por XRF como é conhecido no estado da técnica. Observe que as medições são feitas na poliolefina obtida do reator (*fluff*), antes da aditivação e extrusão.

[076] Tal conteúdo de Ti permite a formação de uma poliolefina utilizando muito menos catalisador, devido à atividade aumentada do sistema do catalisador suportado na presença de Ti. Como um resultado, a poliolefina tem um resíduo catalítico mais baixo, que em por sua vez melhora seu uso em termos de saúde e segurança (resíduo menos catalítico para potencialmente migrar à superfície). Devido à atividade aumentada, as poliolefinas também têm quantidades mais baixas de voláteis, porque o monômero e opcionalmente o

comonômero são mais eficientemente incorporados.

[077] Assim, a poliolefina obtida usando o sistema do catalisador suportado da invenção é particularmente adequada para as aplicações exigindo boas propriedades organolépticas, por exemplo, para embalagem de comida e bebida.

[078] Durante a polimerização do etileno, o polietileno obtido com o sistema de catalisador desta invenção podem ter uma distribuição molecular de peso (MWD) que é representado por M_w/M_n (média de peso do peso molecular /número médio do peso molecular, medido por análise de GPC) normalmente de 2 a 10, mais especificamente de 3 a 8, uma densidade medida de acordo com o ISO 1183 geralmente de 0,920 até 0,970 g/cm³ e um índice de fluxo de derretimento (Ml₂) medido de acordo com o ISO 1133, condição D, a 190°C e 2,16 Kg geralmente de 0,1 a 50 g/10min, preferivelmente 0,1 a 30 g/10min.

[079] Durante a polimerização do propileno, o polipropileno obtido com o sistema de catalisador desta invenção pode ter uma densidade medida de acordo com o ISO 1183 geralmente de 0,920 até 0,970 g/cm³ e um índice do fluxo de derretimento (Ml₂) medido de acordo a ISO 1133, condição L, a 230°C e 2,16 Kg, na escala de 0,05 g/10min a 2000 g/10min.

[080] As poliolefinas obtidas usando o sistema do catalisador da invenção pode ser usado em qualquer aplicação conhecida por um técnico no assunto.

[081] Os seguintes exemplos são dados para ilustrar a invenção sem limitar seu escopo.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Polimerização de etileno

Sistemas de catalisador suportado "Catalisador Z1" e "Catalisador Z2" segundo a invenção

1. Modificação de suporte

[082] O suporte de sílica foi aquecido sob um fluxo de nitrogênio com a quantidade desejada do precursor de Ti, isto é, TYSOR ® uma mistura de 80 % de isopropóxido de titânio e 20 % de butóxido de titânio terciário a 270°C, em seguida seco a 450°C (como mostrado na Figura 1: "catalisador Z1" tendo 2%

de peso de Ti % e "Catalisador Z2" tendo 4% de peso de Ti baseado no peso do sistema do catalisador suportado). O perfil de ativação para ambos os catalisadores é mostrado na Figura 2.

2. Tratamento de MAO

[083] MAO foi misturado no tolueno com o suporte modificado a 110° C. Depois da filtração, o pó recuperado foi lavado e foi seco durante a noite para obter o suporte de Ti e MAO modificado.

3. Tratamento de Metalloceno

[084] O metalloceno etileno-bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) dicloreto de zircônio foi misturado com o suporte de Ti e MAO modificado à temperatura ambiente por 2 horas. Depois da filtração, o pó recuperado foi lavado e foi seco durante a noite para obter o sistema de catalisador suportado de acordo com a invenção.

[085] Os sistemas de catalisador suportados obtidos tiveram:

[086] "Catalisador Z1" um conteúdo de Ti de 1,5 % de peso de Ti e uma relação molar atômica Ti/Zr de 3,07.

[087] "Catalisador Z2" um conteúdo de Ti de 3 % de peso de Ti e uma relação molar atômica Ti/Zr de 6,14.

[088] O conteúdo de Cl era abaixo do limite de detecção, somente quantidades de vestígio estavam presentes.

[089] O conteúdo de Ti, Zr e Cl foram medidos usando XRF.

[090] Fig. 5 mostra como o Ti é depositado predominantemente na superfície das partículas.

Sistema de catalisador suportado "Catalisador C1" (Comparativo)

1. Modificação do suporte

[091] O suporte de sílica foi secado sob um fluxo de nitrogênio a 450°C.

2. Tratamento de MAO

[092] MAO foi misturado ao tolueno com o suporte modificado a 110° C. Depois da filtração, o pó recuperado foi lavado e foi seco durante a noite para obter o suporte de MAO modificado.

3. Tratamento de Metalloceno

[093] O metalloceno etileno-bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) dicloreto de zircônio foi misturado com o suporte de MAO modificado à temperatura ambiente por 2 horas. Após a filtragem, o pó recuperado foi lavado e foi seco durante a noite para obter o sistema de catalisador suportado.

Polimerizações de Etileno

[094] As polimerizações de etileno foram realizadas com "Catalisadores Z1 e Z2" e comparadas com as polimerizações de etileno usando "Catalisador C1" sob as mesmas condições de reação.

[095] O sistema de catalisador foi injetado num reator de 130mL contendo 75 mL de isobutano sob uma pressão de etileno de 23,8 bars a 85°C para a homopolimerização.

[096] Para a corrida da copolimerização as mesmas condições foram usadas com a adição de 2,6 % de peso de hexeno.

[097] Figura 1 mostra a comparação da atividade catalítica entre as diferentes corridas, "Catalisador C1" não mostrou nenhum conteúdo de titânio, sendo a referência. Como apresentado, o suporte titanado de acordo com a invenção fornece atividades aumentadas. A presença de apenas 1,5 % de peso e 3 % de peso de Ti no sistema do catalisador suportado já aumenta a atividade catalítica por aproximadamente 40% no caso de polimerizações de etileno. O polietileno obtido com o "Catalisador Z1" teve uma relação molar atômica Ti/Zr de 3,07. O polietileno obtido com o "Catalisador Z2" teve uma relação molar atômica Ti/Zr de 6,14.

[098] O conteúdo de C1 era abaixo do limite de detecção como medido por XRF, só quantidades de vestígio estavam presentes. O conteúdo de Si foi medido usando XRF também.

[099] O conteúdo de Ti e Zr foram medidos usando ICP-AES. Resíduos catalíticos foram medidos como segue:

	PE usando CATALISADOR Z1 (invenção)	PE usando CATALISADOR C1 (comparativo)
Si /ppm	287,8	403
Ti / pm	1,85	Nenhum Ti
Zr/ppm	0,78	1,1

[0100] Assim o resíduo catalítico no polietileno segundo a invenção que usa o "Catalisador Z1" foi menor do que o polietileno obtido usando o "Catalisador C1" indicando que o titânio depositado na superfície do grão de catalisador aumentou muito a atividade catalítica do metaloceno.

[0101] O processo de polimerização de etileno em um ADL (*"Advanced Double Loop"* - dois reatores do tipo *"slurry loop reactors"* ligados em série) foi executado com o "Catalisador Z1" e comparado com os resultados usando o "Catalisador C1". "Catalisador Z1" mostrou 100% da atividade mais alta do catalisador em comparação ao "Catalisador C1".

Exemplo 2: Polimerização de propileno

Sistemas de catalisador suportado "Catalisador Y" segundo a invenção

1. Modificação do suporte

[0102] O suporte de sílica foi aquecido sob um fluxo de nitrogênio com a quantidade desejada (como se mostra na Figura 4: "Catalisador Y" teve 2 % de peso de Ti baseado no peso do sistema do catalisador suportado) do precursor de Ti, isto é TYSOR® uma mistura de 80 % de peso de isopropóxido de titânio e 20% de peso butóxido de titânio terciário, a 270° C, então seco a 450° C. O perfil de ativação é mostrado na Figura 2.

2. Tratamento de MAO

[0103] MAO foi misturado no tolueno com o suporte modificado a 110° C. Depois da filtragem, o pó recuperado foi lavado e foi seco durante a noite para obter o suporte de MAO e Ti modificado.

3. Tratamento de metalloceno

[0104] O metalloceno dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) dicloreto de zircônio foi misturado com o suporte de MAO e Ti modificado à temperatura ambiente por 2 horas. Depois da filtração, o pó recuperado foi lavado e foi seco durante a noite para obter o sistema do catalisador suportado de acordo com a invenção. O sistema do catalisador foi fluidizado em óleo.

[0105] "Catalisador Y" teve um conteúdo de Ti de 1,5 % de peso de Ti e uma relação molar atômica Ti/Zr de 18.

[0106] O conteúdo de Cl estava abaixo do limite de detecção, somente quantidades de vestígio estavam presentes.

[0107] O conteúdo de Ti, Zr e Cl foram medidos usando XRF.

Sistema de catalisador suportado "Catalisador C2" (Comparativo)

1. Modificação do suporte

[0108] O suporte de sílica foi seco sob um fluxo de nitrogênio a 450° C.

2. Tratamento de MAO

[0109] MAO foi misturado ao tolueno com o suporte modificado a 110° C. Depois da filtração, o pó recuperado foi lavado e foi seco durante a noite para obter o suporte de MAO modificado.

3. Tratamento do metalloceno

[0110] O metalloceno dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) dicloreto de zircônio foi misturado com o suporte de MAO modificado à temperatura ambiente por 2 horas. Depois da filtração, o pó recuperado foi lavado e foi seco durante a noite para obter o sistema do catalisador suportado. O sistema do catalisador foi fluidizado em óleo.

[0111] Polimerizações de propileno

[0112] As polimerizações de propileno foram executadas com o "Catalisador Y" de acordo com a invenção e comparado com as polimerizações de propileno usando o "Catalisador C2" sob as mesmas condições de reação.

[0113] O sistema do catalisador foi injetado num reator de 8L contendo 4,5 L de propileno e 1,5 NL de hidrogênio a 40°C para pré-polimerização. Depois da

injeção do catalisador, a temperatura foi aumentada para 70° C.

[0114] Para a corrida da copolimerização as mesmas condições foram usadas com a adição de 2,6 % de peso de hexeno.

[0115] Fig. 4 mostra a comparação da atividade catalítica entre as diferentes corridas, o "Catalisador C2" não tendo nenhum conteúdo de titânio, sendo a referência. Como apresentado, a titanação do suporte de acordo com a invenção fornece atividades aumentadas. A presença de apenas 1,5 % de peso de Ti no sistema do catalisador suportado já aumenta a atividade catalítica por aproximadamente 35% no caso de polimerizações de propileno (Fig. 4).

[0116] O polipropileno obtido com o "Catalisador Y" teve uma relação molar atômica de Ti/Zr de 18.

[0117] O conteúdo de Cl estava abaixo do limite de detecção como medido por XRF, somente quantidades de vestígio estavam presentes.

[0118] O conteúdo de Ti e Zr foram medidos usando ICP-AES.

[0119] Assim o resíduo catalítico no polipropileno de acordo com a invenção era menor que o polipropileno obtido usando o "Catalisador C2".

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um sistema de catalisador suportado **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:

a. titanação de um suporte de catalisador contendo sílica tendo uma superfície específica de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ a $800 \text{ m}^2/\text{g}$, com ao menos um composto de titânio vaporizado da fórmula geral selecionada de $\text{R}_n\text{Ti}(\text{OR}')_m$ e $(\text{RO})_n\text{Ti}(\text{OR}')_m$, em que R e R' são o mesmo ou diferentes e são selecionados dos grupos de hidrocarbíl contendo de 1 a 12 carbonos e halogênios, e em que n é 0 a 4, m é 0 a 4 e $m + n$ igual a 4, para formar um suporte de catalisador contendo sílica titanado tendo ao menos 0,1 % de peso de Ti baseado no peso do suporte de catalisador contendo sílica titanado,

b. tratar o suporte com um agente de ativação do catalisador,

c. tratar o suporte titanado com ao menos um metaloceno durante ou depois da etapa (b).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o suporte de catalisador ter 0,1 a 60 % de peso de Ti baseado no peso do suporte do catalisador contendo sílica titanado.

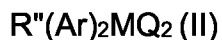
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado por** o composto de titânio ser selecionado do grupo consistindo em tetra-alcóxidos de titânio tendo a fórmula geral $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ em que cada R é o mesmo ou diferente e pode ser um grupo alquil ou cicloalquil cada um possuindo de 3 a 5 átomos de carbono, e misturas destes

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado por** os compostos de titânio serem selecionados de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ e $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado por** o composto de titânio ser uma mistura de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ e $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ tendo uma razão de peso de 20:80 entre $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ e $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5,

caracterizado por o metalloceno ser selecionado da fórmula (I) ou (II):



em que os metallocenos de acordo com a fórmula (I) são metallocenos sem ponte e os metallocenos segundo a fórmula (II) são metallocenos com ponte;

em que o dito metalloceno segundo a fórmula (I) ou (II) tem dois Ar ligados ao M que podem ser o mesmo ou diferentes um do outro;

em que Ar é um anel aromático, grupo ou fração e em que cada Ar é independentemente selecionado do grupo consistindo de ciclopentadienil, indenil, tetra-hidroindenil ou fluorenil, em que cada um dos ditos grupos podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais substituintes cada um independentemente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, halogênio e hidrocarbíl possuindo de 1 a 20 átomos de carbono e em que dito hidrocarbíl contém opcionalmente um ou mais átomos selecionados do grupo constituído de B, Si, S, O, F e P;

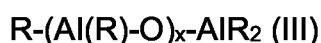
em que M é um metal de transição M selecionado do grupo consistindo em titânio, zircônio, háfnio e vanádio;

em que cada Q é independentemente selecionado do grupo consistindo de halogênio; um hidrocarbóxi possuindo de 1 a 20 átomos de carbono; e um hidrocarbíl possuindo de 1 a 20 átomos de carbono e em que dito hidrocarbíl contém opcionalmente um ou mais átomos selecionados do grupo constituído de B, Si, S, O, F e P; e

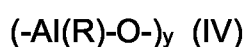
e em que R'' é um grupo divalente ou ligando por pontes as frações dos dois grupos de Ar e selecionado do grupo consistindo num C₁-C₂₀ alquilenos, um germânio, um silício, um siloxano, uma alquilfosfina e uma amina, e em que o dito R'' é opcionalmente substituído com um ou mais substituintes cada um independentemente selecionado do grupo constituindo um hidrocarbíl possuindo de 1 a 20 átomos de carbono e em que dito hidrocarbíl contém opcionalmente um ou mais átomos selecionados do grupo constituindo B, Si, S, O, F e P.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado por** o metalloceno ser selecionado a partir de (I) ou (II), em que cada Ar é selecionado independentemente de um indenil ou um tetra-hidroindenil.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado por** o agente de ativação do catalisador ser alumoxano, em que o dito alumoxano é um alumoxano oligomérico, linear ou cíclico selecionado de



para alumoxanos lineares oligoméricos; ou



para alumoxanos cíclicos oligoméricos

em que x é 1 a 40; em que y é 3 a 40; e em que cada R é independentemente selecionado de um C₁-C₈ alquil.

9. Sistema de catalisador suportado obtido por um processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado por** o dito processo compreender as seguintes etapas:

a. titanação de um suporte de catalisador contendo sílica tendo uma superfície específica de 150 m²/g a 800 m²/g, com ao menos um composto de titânio vaporizado da fórmula geral selecionada de R_nTi (OR')_m e (RO)_nTi(OR')_m, em que R e R' são o mesmo ou diferentes e são selecionados dos grupos de hidrocarbíl contendo de 1 a 12 carbonos e halogênios, e em que n é 0 a 4, m é 0 a 4 e m + n igual a 4, para formar um suporte de catalisador contendo sílica titanado tendo ao menos 0,1 % de peso de Ti baseado no peso do suporte de catalisador contendo sílica titanado,

b. tratar o suporte com um agente de ativação do catalisador,

c. tratar o suporte titanado com ao menos um metalloceno durante ou depois da etapa (b).

10. Sistema de catalisador suportado, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado por** apresentar 0,1 a 12 % de peso de Ti baseado no peso do suporte de catalisador contendo sílica titanado e uma relação molar atômica de Ti/M, em que

M é um metal de transição selecionado de um ou mais dentre os elementos zircônio, háfnio e vanádio, de 0,13 a 500.

11. Processo para preparar uma poliolefina **caracterizado por** compreender a etapa de polimerizar uma olefina na presença de um sistema de catalisador suportado, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, em um ou mais dos seguintes processos:

- num processo de fase gasosa
- num processo de fase de pasta fluida.

12. Processo para preparar um polipropileno **caracterizado por** compreender a etapa de polimerizar o propileno na presença de um sistema de catalisador suportado, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, num processo de volume.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** o etileno ser copolimerizado com um comonômero de alfa-olefina possuindo de 3 a 10 átomos de carbono.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, **caracterizado por** o propileno ser copolimerizado com um comonômero de alfa-olefina possuindo de 2 a 10 átomos de carbono.

15. Poliolefina obtida por um processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 11 a 14, **caracterizada por** apresentar uma relação molar atômica de Ti/M de 0,13 a 500, em que M é um metal de transição selecionado de um ou mais dentre os elementos zircônio, háfnio e vanádio, e uma relação molar atômica de Cl/Ti menor que 2,5.

Fig. 1

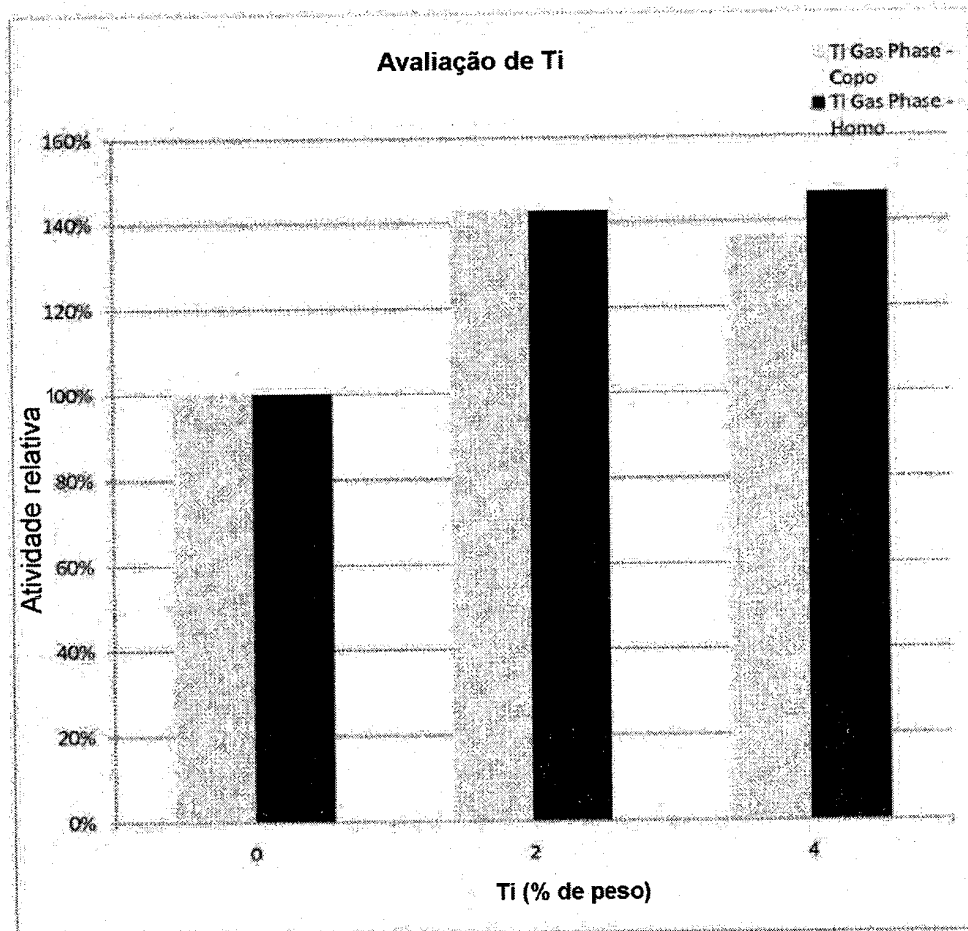


Fig. 2

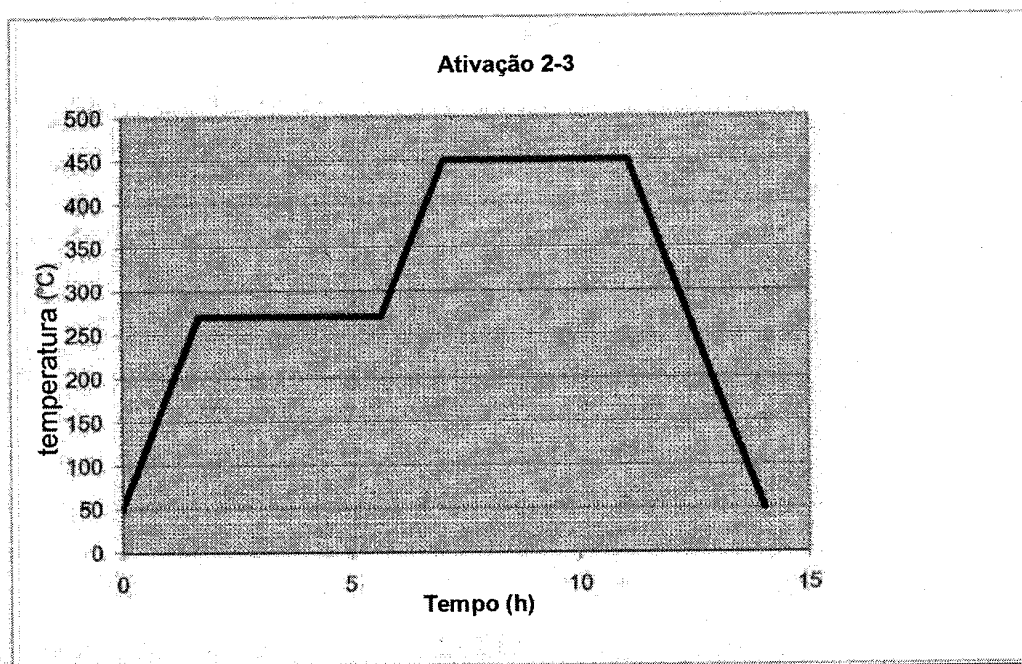


Fig. 3

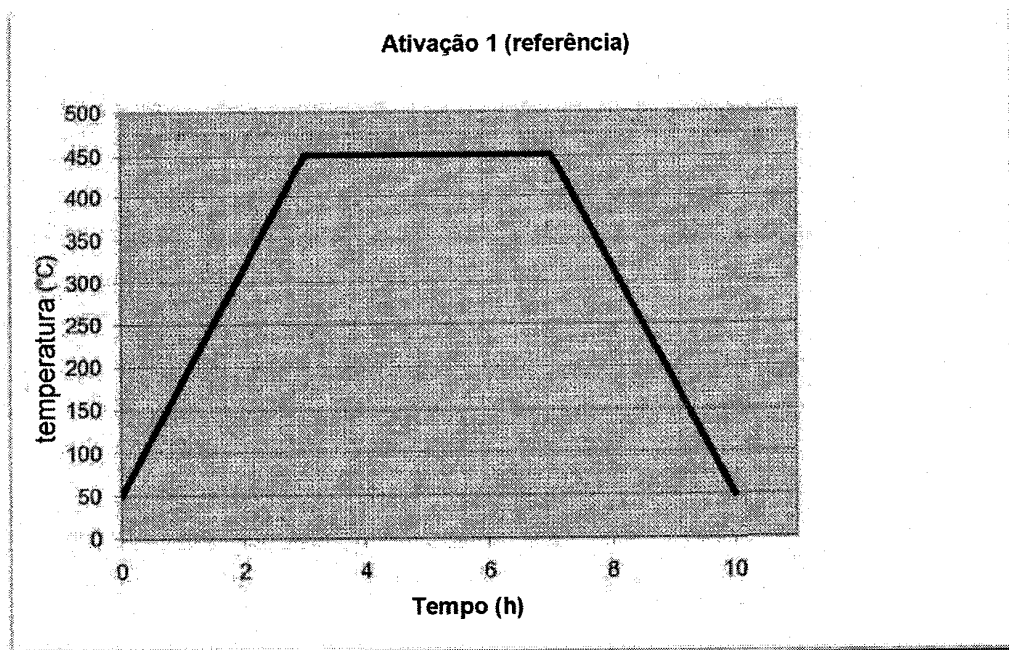


Fig. 4

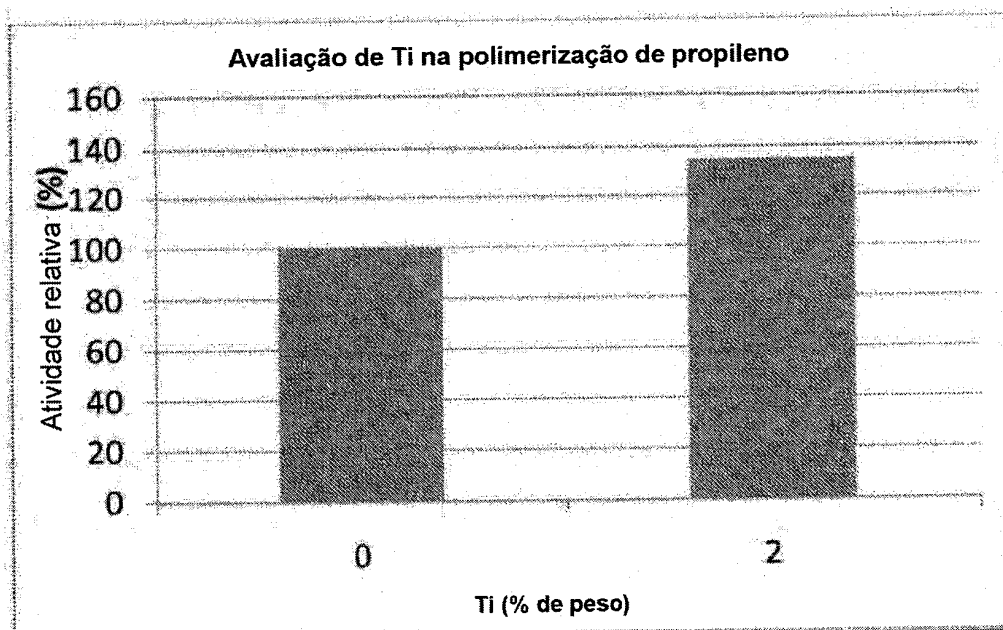


Fig. 5: Conteúdo de titânio

