



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0703586-1 B1

(22) Data do Depósito: 19/10/2007

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO, E, COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS DE ALTO E ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

(51) Int.Cl.: C08F 4/02; C08F 4/50; C08F 4/52; B01J 37/025; B01J 31/12; C08F 10/02

(73) Titular(es): BRASKEM S.A

(72) Inventor(es): MARCIA SILVA LACERDA MIRANDA; FENANDA OLIVEIRA VIEIRA DA CUNHA

“CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO, E, COPOLÍMEROS DE ETILENO COM ALFA-OLEFINAS DE ALTO E ULTRA ALTO PESO MOLECULAR”

CAMPO DA INVENÇÃO

[1] A presente invenção refere-se a catalisadores metallocenos suportados e a um processo para a preparação de catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, na ausência de ativadores como aluminoxanas ou compostos a base de boro, com aplicação em reações de polimerização de etileno e de copolimerização de etileno com α -olefinas. A invenção se refere ainda ao suporte catalítico e aos homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas de alto peso molecular, tais como PEAD-APM e PEUAPM, com ampla distribuição de peso molecular, assim produzidos. O sistema catalítico apresentado neste pedido pode ser utilizado em processos de polimerização em lama, massa e fase gás.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[2] Complexos do tipo metalloceno vêm ganhando importância como uma nova geração de catalisadores para a preparação de poliolefinas. Por metallocenos entendem-se complexos de metal de transição contendo um ou mais ligantes π do tipo ciclopentadienil, substituído ou não, como por exemplo, compostos tipo “sanduíche” ou “meio-sanduíche”, isto é, o metal complexado a dois ligantes π ou a um ligante π , respectivamente. Estes complexos tornam-se ativos em polimerização de olefinas quando ativados por um composto organometálico também conhecido por cocatalisador. Exemplos conhecidos de cocatalisadores, bastante utilizados na ativação de metallocenos, são as aluminoxanas, em particular a metilaluminoxana (aqui referida como MAO).

[3] Comparativamente ao sistema catalítico Ziegler-Natta

convencional, os sistemas catalíticos metallocenos homogêneos não somente apresentam altas atividades catalíticas, mas também a capacidade de controlar as propriedades das poliolefinas como função dos componentes empregados em sua síntese e das condições de reação.

[4] Um grande número de publicações relacionadas à preparação de poliolefinas com metallocenos vem surgindo na literatura. A desvantagem, na maioria dos casos, contudo, é o fato de ser necessário a utilização de um grande excesso de aluminoxanas, em relação ao teor de metal de transição do catalisador, para se atingir produtividades aceitáveis. Devido ao alto custo das aluminoxanas e também à necessidade de trabalho extra de purificação dos polímeros obtidos, a produção de poliolefinas em escala industrial, baseado em tais sistemas catalíticos, geralmente se torna anti-econômica. Além disso, o uso de tolueno, o qual é comumente utilizado na formulação das aluminoxanas, em particular a metilaluminoxana, vem se tornando altamente indesejável por razões toxicológicas com relação ao campo de aplicação das poliolefinas e por razões de estabilidade de estocagem das formulações altamente concentradas (tendência à formação de gel).

[5] Esforços têm sido realizados no sentido de se substituir, ao menos parcialmente, o uso de aluminoxanas por compostos de menor custo ou que possuam efeitos menos adversos na produtividade, na morfologia e nas propriedades dos polímeros. Tais esforços estão demonstrados nas patentes EP-A 287666, EP-A 294942, EP-A 442725, EP-A 553757 e WO 97/11775.

[6] De acordo com Ishihara em seu artigo *Macromolecules* 21, 3356 (1988), catalisadores metallocenos contendo ligante do tipo monociclopentadienil ligado ao metal de transição, como por exemplo, o CpTiCl_3 , após a reação com MAO, são efetivos na polimerização de estireno obtendo-se altos rendimentos de poliestireno sindiotático. Contudo, Chien demonstrou em seu artigo *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 28, 15 (1990), que o sistema CpTiCl_3 -MAO apresenta baixa atividade para etileno.

[7] Outro problema conhecido do uso de catalisadores metallocenos é a morfologia “pobre” do material polimérico obtido; isto acarreta em baixa densidade aparente e em polímero heterogêneo. Desde que o fenômeno de réplica vem se aplicando às reações de polimerização, isto é, a formação de partículas de polímero com morfologia semelhante às das partículas de catalisador, o problema tem sido resolvido somente melhorando a morfologia do catalisador usado para a polimerização. Métodos de suportação de catalisadores metallocenos são descritos, por exemplo, nas patentes WO 95/07939, WO 87/03889, WO 94/28034, EP 206794 e EP 250600, onde derivados de compostos aluminoxanos são utilizados como cocatalisadores. Além dos compostos aluminoxanos, os compostos   base de boro também podem ser utilizados como ativadores e as patentes WO 91/09882, WO 94/03506, EP 628574 e WO 95/15815 ensinam a utiliz -los juntamente com os catalisadores metallocenos em processo de suporta o.

[8] Já a patente chinesa CN 1364817A demonstra que   possível obter polietileno a partir de um catalisador metalloceno, contendo um ligante monociclopentadienil e um ligante β -dicetona, suportado em um suporte a base de sílica, contendo cloreto de magnésio e ativado por derivados de MAO.

[9] Diversos sistemas catalíticos têm sido utilizados para a obten o de polietilenos com alto peso molecular, apresentando o polímero final um peso molecular extremamente alto. Estes polímeros são normalmente conhecidos como homopolímero ou copolímero de etileno de alto e ultra alto peso molecular, aqui chamado a seguir de PEAD-APM e PEUAPM, respectivamente. O PEAD-PM apresenta peso molecular viscosimétrico (aqui referida como M_v) que pode variar entre 500.000 e 2.500.000 g/mol, enquanto que o PEUAPM apresenta M_v que   superior a 2.500.000 g/mol, o que representa cerca de 10 a 20 vezes mais que o peso molecular do polietileno de alta densidade convencional (PEAD).

[10] A patente americana US 5.576.600 ensina a preparar PEUAPM a partir de catalisadores do tipo Ziegler-Natta e também com α -olefinas, como buteno-1, podendo ser incorporadas nestes polietilenos.

[11] O PEUAPM produzido comercialmente em pressões e temperaturas moderadas é tradicionalmente obtido por catalisador Ziegler-Natta, como demonstrado nas patentes US 5.880.055 e BR 9.203.645A. Outra característica destes polímeros é que eles apresentam uma propriedade semelhante ao PEAD convencional que é a distribuição de peso molecular (aqui referida como DPM) larga com o valor Mw/Mn na faixa de 5 a 20.

[12] Catalisadores metallocenos altamente ativos bem como qualquer catalisador do tipo "single-site" para a síntese de PEAD-APM e PEUAPM não são muito comuns. Por exemplo, a patente US 5.444.145 ensina a preparar polietileno apresentando peso molecular médio ponderal (aqui referida como Mw) até 1.000.000 g/mol e contendo α -olefinas incorporadas, com um catalisador metalloceno homogêneo. Tais polietilenos apresentaram estreita DPM e distribuição homogênea de α -olefina na cadeia de polietileno. Já a patente US 6.265.504 ensina a produzir um polietileno com Mw maior do que 3.000.000 g/mol e com DPM menor do que 5 com catalisador do tipo "single-site", o qual é um composto organometálico contendo um ligante com heteroátomo, e ativado por compostos não-aluminoxanos. Outros catalisadores "single-site" contendo ligantes como piridina são reportados na patente US 5.637.660 e são particularmente úteis para produção de PEUAPM com Mw acima de 3.000.000 g/mol. Recentemente, na patente WO 02/079272 foi reportado a síntese de um complexo metalloceno homogêneo contendo ligantes do tipo bisindenil com dupla ponte entre estes ligantes que produziam polietileno com Mw entre 500.000 e 10.000.000 g/mol.

[13] A patente US 6.265.504 comenta que os processos da patente incluem solução, lama e fase gasosa, mas que a preferência é pelo processo

em solução. Já a patente US 5.444.145 comenta que o catalisador pode ser utilizado em processos de polimerização que utilizem fase líquida em sua síntese.

[14] Portanto, as referências do estado da técnica, consideradas isoladamente ou em combinação, não descrevem nem sugerem um método para a preparação de catalisadores metallocenos suportados destinado às reações de polimerização de etileno e de copolimerização de etileno com α -olefinas a partir de um catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, na ausência de ativadores como aluminoxanas ou compostos a base de boro e que produzam homopolímeros e copolímeros de etileno com α -olefinas, de alto peso molecular e de ultra alto peso molecular, tais como PEAD-APM e PEUAPM, com ampla distribuição de peso molecular, utilizável em processos de polimerização fase gás e massa além de processos em lama, conforme descrito e reivindicado no presente pedido.

[15] Os homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas obtidos são dotados de alto peso molecular, ampla distribuição de peso molecular, em presença dos ditos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo para preparação de catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, destinado à homopolimerização de etileno e de copolimerização de etileno com α -olefinas a partir de um suporte catalítico preparado na ausência de ativadores como aluminoxanas ou compostos a base de boro. Mais especificamente, a presente invenção refere-se ainda a um

processo para produzir um homopolímero de etileno ou um copolímero de etileno com α -olefinas de alto peso molecular, tais como PEAD-APM e PEUAPM, com ampla distribuição de peso molecular em presença dos ditos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, e na ausência de ativadores como aluminoxanas ou compostos a base de boro. A invenção refere-se ainda ao suporte catalítico preparado na ausência de ativadores como aluminoxanas ou compostos a base de boro, aos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, aos polímeros de etileno e copolímeros de etileno com outra α -olefina de alto peso molecular assim produzidos e ao processo para produzir um homopolímeros de etileno ou um copolímero de etileno com α -olefinas, de alto peso molecular em presença dos ditos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, e na ausência de ativadores como aluminoxanas ou compostos a base de boro.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[16] A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, aos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, a aplicação em reações de polimerização de etileno e de copolimerização de

etileno com outra α -olefina e aos homopolímeros e copolímeros de etileno de alto peso molecular (PEAD-APM) e de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com ampla distribuição de peso molecular, obtidas em processos de polimerização em fase líquida, isto é em lama, massa ou suspensão, ou em fase gasosa, assim produzidos.

[17] O processo de obtenção de catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, da presente invenção compreende a reação entre (1) suporte catalítico e (2) produto da reação entre o complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não e um ativador não aluminoxano.

[18] O processo da presente invenção de preparação para obtenção do suporte catalítico compreende as seguintes etapas:

a) Impregnação de uma sílica, termicamente ativada, usando uma solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte;

b) Preparação de uma solução de um ou mais compostos a base de magnésio com um solvente polar;

c) Impregnação da sílica obtida em a) usando a solução preparada em b)

d) Remoção do solvente polar por vácuo,

e) Reação do sólido obtido em d) com solução de um ou mais compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte;

[19] O processo da presente invenção de preparação para obtenção de catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo

monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, compreende as seguintes etapas:

f) Reação de um complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, com solução de um ou mais compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte;

g) Reação do produto sólido obtido em f) com o produto em solução obtido em e);

h) Opcionalmente, reação entre o sólido obtido em g) com um agente halogenante.

[20] Assim, a presente invenção provê um processo para obtenção de um suporte catalítico a partir da reação de um suporte a base de sílica tratada termicamente com uma solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica e posteriormente com solução de um composto a base de magnésio com um solvente polar.

[21] A presente invenção provê ainda um processo de obtenção de suporte catalítico onde se realiza um tratamento posterior com solução de um ou mais compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica.

[22] A presente invenção provê também um processo de preparação de catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, a partir do suporte catalítico .

[23] A presente invenção provê ainda catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, especialmente apropriados para produção de polímeros PEAD-APM e PEUAPM.

[24] A presente invenção provê a preparação de homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas de alto peso molecular (PEAD-APM) e de ultra alto peso molecular (PEUAPM).

[25] A presente invenção provê a utilização dos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, em processos de polimerização em fase líquida (lama, massa ou suspensão) ou em fase gasosa.

[26] A presente invenção provê ainda a produção de homopolímeros e copolímeros de etileno com α -olefinas de alto peso molecular (PEAD-APM) e de ultra alto peso molecular (PEUAPM) em processos de polimerização em fase líquida (lama, massa ou suspensão) ou em fase gasosa, com os ditos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não.

[27] A presente invenção provê ainda a produção de homopolímeros e copolímeros de etileno com α -olefinas de alto peso molecular (PEAD-APM) e de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com ampla distribuição de peso molecular, em processos de polimerização em fase líquida (lama, massa ou suspensão) ou em fase gasosa, com os ditos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não na ausência de ativadores como aluminóxanas ou compostos a base de boro.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

[28] No decorrer do presente relatório, os termos abaixo têm a seguinte conotação:

[29] PEAD: polietileno de alta densidade

- [30] PEAD-APM: homopolímero ou copolímero de etileno de alto peso molecular
- [31] PEUAPM: homopolímero ou copolímero de etileno de ultra alto peso molecular
- [32] PEBDL: polietileno de baixa densidade linear
- [33] TEAL: trietilalumínio
- [34] TMAL: trimetilalumínio
- [35] TIBAL: triisobutilalumínio
- [36] TNHAL: tri-n-hexilalumínio
- [37] DMAC: cloreto de dimetilalumínio
- [38] DEAC: cloreto de dietilalumínio
- [39] THF: tetraidrofurano
- [40] Cp: radical ciclopentadienil
- [41] Ind: radical indenil
- [42] Flu: radical fluorenil
- [43] Me: metila
- [44] nBu: normal-butila
- [45] Conteúdo de Ti: percentual em massa de titânio no complexo suportado, determinado por análise colorimétrica em um espectrômetro de ultravioleta Cary 100 da Varian.
- [46] Conteúdo de Hf: percentual em massa de háfnio no complexo suportado, determinado por fluorescência de raios X em um equipamento Bruker modelo S4.
- [47] Conteúdo de Mg: percentual em massa de magnésio no suporte catalítico ou complexo suportado, determinado por espectroscopia de absorção atômica em um equipamento Spectraa 110 da Varian.
- [48] Conteúdo de Al: percentual em massa de alumínio no suporte catalítico ou complexo suportado, determinado por espectroscopia de absorção atômica em um equipamento Spectraa 110 da Varian.

[49] Conteúdo de Cl: percentual em massa de cloretos no complexo suportado determinado por titulação.

[50] Conteúdo de THF: percentual em massa de tetraidrofurano no suporte catalítico ou complexo suportado determinado por cromatografia gasosa em um equipamento CP 6800 da Varian.

[51] Al/M: razão molar entre alumínio e metal de transição do complexo suportado pertencente ao grupo 4 ou 5 da tabela periódica.

[52] Al/THF: razão molar entre alumínio e tetraidrofurano do suporte catalítico .

[53] A: atividade catalítica das reações homopolimerização e copolimerização de etileno com α -olefina, em kg de PE/g catalisador.

[54] V_{C4} : volume, em mL, de buteno-1 adicionado ao reator para copolimerização com etileno.

[55] V_{Cn} : volume, em mL, de α -olefina adicionado ao reator para copolimerização com etileno, onde n pode variar de 3 a 12.

[56] D_{50} : diâmetro mediano das partículas, determinado por método baseado no princípio de deflexão de raio laser, utilizando o equipamento Mastersizer 2000.

[57] TFP: representa o teor de finos, em percentual em peso, no polímero determinado pelo método de peneiramento onde este teor é medido a partir da equação 1, a seguir:

$$TFP = MFG \times 100 / MA \quad \text{Equação 1}$$

onde,

MFG = massa de finos retido nas malhas 120 e fundo;

MA = massa total de amostra;

100 = fator de conversão.

[58] D.A.: representa a densidade aparente do polímero, em g/cm^3 , medido pelo método ASTM D-1895.

[59] TE: representa o tempo de escoamento, em segundos, dos

polímeros determinado a partir do método que consiste em deixar a amostra escoar por efeito da gravidade através de funil com dimensões definidas e medir o tempo total para o escoamento.

[60] D.E.: representa densidade no moldado, em g/cm^3 , e medido pelo método ASTM D-792.

[61] T_{m2} : representa a temperatura de fusão, em $^{\circ}\text{C}$, do polímero determinada por Calorimetria Diferencial de Varredura efetuada em um equipamento Thermal Analysis Instruments DSC-2010.

[62] η : representa viscosidade intrínseca determinada pelo método ASTM D-4020.

[63] M_v : representa peso molecular viscosimétrico calculado pela equação de Margolies contida na ASTM D-4020.

[64] DPM: representa distribuição de peso molecular (M_w/M_n) determinado a partir da curva de GPC efetuado em um equipamento GPC 150C da Waters equipado com detector de índice de refração.

[65] C_n^{α} : representa percentual em peso (% p/p) de α -olefina ligada à cadeia polimérica determinado por ressonância magnética nuclear de ^{13}C , onde n pode variar de 3 a 12 e representa o número de carbonos presente na α -olefina.

[66] Como utilizado nesta patente, em referência à Tabela Periódica dos Elementos, o novo esquema de numeração da Tabela Periódica é utilizado como na referência CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (David R. Lide ed., CRC Press 81.sup.st ed. 2000).

[67] A invenção diz respeito a um processo para a preparação de catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 e 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não na ausência de ativadores como aluminoxanas ou compostos a base de boro, aos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos

grupos 4 e 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, a aplicação em reações de homopolimerização de etileno e de copolimerização de etileno com α -olefinas em processos em fase líquida (lama, massa ou suspensão) ou em fase gasosa e aos homopolímeros e copolímeros de etileno de alto peso molecular (PEAD-APM) e de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com ampla distribuição de peso molecular, assim produzidos.

[68] O processo de obtenção dos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, da presente invenção compreende a reação entre (1) suporte catalítico e (2) produto da reação entre o complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, e um ativador não aluminoxano.

[69] O processo da presente invenção de preparação do suporte catalítico compreende as seguintes etapas:

a) Impregnação de uma sílica, termicamente ativada, usando uma solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte;

b) Preparação de uma solução de um ou mais compostos a base de magnésio com um solvente polar;

c) Impregnação da sílica obtida em a) usando a solução preparada em b)

d) Remoção do solvente polar por vácuo;

e) Reação do sólido obtido em d) com solução de um ou mais compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte.

[70] O processo da presente invenção de preparação dos

catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, compreende as seguintes etapas:

f) Reação de um complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, com solução de um ou mais compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte;

g) Reação do produto sólido obtido em f) com o produto em solução obtido em e);

h) Opcionalmente, reação entre o sólido obtido em g) com um agente halogenante.

[71] Na etapa a) do processo de preparação do suporte catalítico da presente invenção, o suporte preferencial utilizado foi a sílica e esta é microesferoidal e apresenta as seguintes características: diâmetro mediano das partículas (D_{50}) entre 0,5 e 80 μm , preferencialmente entre 1 e 60 μm , uma área superficial entre 50 e 500 m^2/g , preferencialmente entre 100 e 300 m^2/g , um volume de poros entre 1,0 e 2,0 ml/g , preferencialmente entre 1,5 e 1,8 ml/g , um diâmetro médio de poro entre 10 e 40 nm , preferencialmente entre 20 e 30 nm . Esta sílica deve ser submetida a um tratamento térmico antes de ser utilizada na preparação do suporte catalítico. Tal tratamento deve ser realizado em atmosfera inertizada, a uma temperatura na faixa de 100 a 800°C, por um período de 1 a 20h. Após este tratamento térmico, o teor remanescente de grupos OH na superfície da sílica fica na faixa de 0,1 a 2 $\text{mmoles OH por g de sílica}$, preferencialmente entre 0,5 e 1,5 $\text{mmoles por g de sílica}$.

[72] Na etapa a) do processo de preparação do suporte catalítico da presente invenção, a impregnação da sílica é preferencialmente realizada

suspendendo a sílica, previamente tratada termicamente, numa proporção que varia entre 10 e 20 partes por peso para cada 100 partes em volume da solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte, e mantendo sob agitação à uma temperatura que pode variar entre a temperatura ambiente e a temperatura de ebulição da solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em solvente orgânico inerte, preferencialmente entre 25°C e 60°C, por um período de 30 a 120 minutos, preferencialmente entre 50 e 70 minutos.

[73] Os compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica mais apropriados para serem utilizados na etapa a) são compostos alquilalumínio e haletos de alquilalumínio. Exemplos específicos de tais compostos são trimetilalumínio (TMAL), trietilalumínio (TEAL), triisobutilalumínio (TIBAL), tri-n-hexilalumínio (TNHAL), tri-n-octilalumínio (TNOAL), cloreto de dimetilalumínio (DMAC), dicloreto de metilalumínio (MADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), dicloreto de etilalumínio (EADC), cloreto de di-isobutilalumínio (DIBAC), dicloreto de isobutilalumínio (MONIBAC). Estes compostos podem ser usados concentrados ou preferencialmente dissolvidos em um solvente orgânico do tipo hidrocarboneto alifático.

[74] Ativadores de acordo com a presente invenção podem ser compostos a base de composto de alumínio com estrutura AlR_3 , em que R pode ser metila, etila, n-propila, n-butila, iso-butila, n-hexila, n-octila e cloreto.

[75] Hidrocarbonetos alifáticos usados como solventes para a preparação da solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, podem apresentar entre 4 e 50 carbonos, preferencialmente entre 6 e 20 carbonos. Exemplos específicos destes hidrocarbonetos alifáticos usados como solventes são n-hexano, n-heptano, isopentano, n-octano, isoparafina e mais preferencialmente são n-hexano isopentano e n-heptano.

[76] Na etapa a) do processo de preparação do suporte catalítico da presente invenção, a etapa de impregnação da solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte, é realizada utilizando-se uma quantidade de composto organometálico na faixa de 0,01 a 1 mmol do metal pertencentes aos grupos 2 ou 13 da tabela periódica por mol de grupos OH presentes na superfície da sílica, preferencialmente entre 0,1 e 0,7 mmol do metal pertencentes aos grupos 2 ou 13 da tabela periódica por mol de grupos OH presentes na superfície da sílica.

[77] Ao final da etapa de impregnação da sílica com a solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte, a sílica tratada pode ser recuperada após remoção do líquido presente na etapa a) por diferentes métodos usuais tais como decantação e sifonação, filtração e remoção por vácuo. A temperatura de operação nesta etapa pode variar entre temperatura ambiente e temperatura de ebulição do hidrocarboneto alifático usado como solvente, preferencialmente a temperatura ambiente. A sílica seca é utilizada diretamente na etapa seguinte.

[78] De acordo com a presente invenção, na etapa b) do processo, um componente líquido é obtido a partir da solubilização de pelo menos um composto a base de magnésio, escolhido entre halogeneto de magnésio, halogeneto de alcóxi magnésio, halogeneto de alquil magnésio, dialquil magnésio e dialcóxi magnésio e um solvente polar. Geralmente, é necessário aquecer a mistura destes compostos a uma temperatura na faixa de 25° e 150°C, preferencialmente entre 40° e 100°C, por um período de 0,5 a 10 horas, preferencialmente entre 1 e 5 horas. A solução, contendo os ditos compostos, precisa ser preparada sob agitação turbulenta e sob condições inertes.

[79] O composto a base de magnésio, escolhido entre halogeneto de

magnésio, halogeneto de alcóxi magnésio, halogeneto de alquil magnésio, dialquil magnésio e dialcóxi magnésio mais apropriado para ser utilizado na etapa b) são dicloreto de magnésio (MgCl_2), cloreto de etóxi magnésio ($\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}$), cloreto de etil magnésio ($\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}$), dietil magnésio ($\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), dietóxi magnésio ($\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$). Preferencialmente o dicloreto de magnésio, MgCl_2 , é utilizado.

[80] Solventes polares mais apropriados para a solubilização de pelo menos um composto a base de magnésio, escolhido entre halogeneto de magnésio, halogeneto de alcóxi magnésio, halogeneto de alquil magnésio, dialquil magnésio e dialcóxi magnésio da etapa b) são escolhido entre éteres, álcoois e cetonas. Exemplos específicos destes solventes polares são éter etílico, tetraidrofurano, álcool etílico e metiletil cetona, mais preferencialmente álcool etílico e tetraidrofurano.

[81] A quantidade de composto a base de magnésio usada na preparação da solução descrita na etapa b) corresponde a uma faixa de 0,002 à 0,2 g de composto de magnésio por g de sílica.

[82] Na etapa c), a sílica obtida na etapa a) é colocada em contato com a solução obtida na etapa b). A impregnação que ocorre nesta etapa, é realizada suspendendo 10 a 20 partes por peso de sílica, obtida na etapa a), para cada 100 partes por volume da solução obtida na etapa b). A suspensão é mantida sob agitação a uma temperatura que está na faixa da temperatura ambiente até a temperatura de ebulição do solvente polar usado na etapa b), preferencialmente entre 50°C e 100°C , por um período de 30 a 300 minutos, preferencialmente entre 60 e 240 minutos. Após este período, o solvente polar utilizado na solução da etapa b) é removida por vácuo na etapa d). O solvente polar remanescente no sólido obtido em d) após a utilização do vácuo deve permanecer entre 7 e 15 % p/p, preferencialmente entre 8 e 12 % p/p.

[83] Na etapa e) do processo de preparação do suporte catalítico da presente invenção, o sólido obtido em d) é suspenso em um solvente

orgânico inerte como hexano ou heptano, e este é colocado em contato com um ou mais compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, a fim de se remover o teor de solvente polar remanescente no sólido. A razão molar entre composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, e o teor de solvente polar remanescente no sólido, varia entre 0,2 e 2, preferencialmente entre 0,3 e 1. A reação entre os compostos organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica e o solvente polar remanescente no sólido ocorre sob agitação a uma temperatura que pode variar entre a temperatura ambiente e a temperatura de ebulição da solução de compostos organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em solvente orgânico inerte, preferencialmente entre 25°C e 60°C, por um período de 30 a 300 minutos, preferencialmente entre 50 e 120 minutos.

[84] Os compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica mais apropriados para serem utilizados na etapa e) são compostos alquilalumínio e haletos de alquilalumínio. Exemplos específicos de tais compostos são trimetilalumínio (TMAL), trietilalumínio (TEAL), triisobutilalumínio (TIBAL), tri-n-hexilalumínio (TNHAL), tri-n-octilalumínio (TNOAL), cloreto de dimetilalumínio (DMAC), dicloreto de metilalumínio (MADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), dicloreto de etilalumínio (EADC), cloreto de di-isobutilalumínio (DIBAC), dicloreto de isobutilalumínio (MONIBAC), butil etilmagnésio (BEM), butil octilmagnésio (BOMAG), cloreto de metilmagnésio e cloreto de etilmagnésio. Estes compostos podem ser usados concentrados ou preferencialmente dissolvidos em um solvente orgânico do tipo hidrocarboneto alifático.

[85] Ao se utilizar mais de um composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica na etapa e), os diferentes compostos podem ser alimentados na mesma solução ou em soluções individuais, ao mesmo tempo ou em adições subseqüentes.

[86] O suporte catalítico da presente invenção obtido ao final da

etapa e) pode apresentar em sua composição um teor remanescente de solvente polar que pode variar entre 1 e 8 % p/p.

[87] Na etapa f) do processo de preparação dos catalisadores metallocenos suportados a base de metais de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, da presente invenção, o complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, é dissolvido em um solvente orgânico inerte do tipo hidrocarboneto alifático ou aromático, preferencialmente alifático, a uma temperatura que está na faixa da temperatura ambiente até a temperatura de ebulição do solvente orgânico utilizado, preferencialmente entre 30° e 150°C.

[88] Complexos de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, utilizados para este propósito são compostos dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica, preferencialmente do grupo 4, como por exemplo Ti, Zr e Hf. Tais complexos apresentam grupamentos orgânicos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, que podem ser substituídos ou não, isto é, tais grupamentos são anéis aromáticos mononucleares que estão ligados ao metal de transição por ligação π . Outros ligantes podem estar ligados ao metal de transição tais como, halogênios e grupos alcóxi, preferencialmente cloretos e metóxi, respectivamente.

[89] O complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, utilizados na presente invenção é derivado de um composto de fórmula



onde,

M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5;

Q, os quais podem ser iguais ou diferentes, é um radical halogênio, radical arila, radical alquila contendo entre 1 e 5 átomos de carbono ou radical alcóxi contendo entre 1 e 5 átomos de carbono;

L é um ligante volumoso do tipo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila, ligados ao metal de transição por ligação π .

[90] De acordo com exemplos incorporados a presente invenção, exemplos representativos, mas não limitantes, de compostos tendo a fórmula 1 incluem CpTiCl₃, CpZrCl₃, CpHfCl₃, CpVCl₃, CpTi(Me)₃, CpZr(Me)₃, CpHf(Me)₃, CpTi(OMe)₃, CpZr(OMe)₃, CpHf(OMe)₃, CpTi(OEt)₃, CpZr(OEt)₃, CpHf(OEt)₃, IndTiCl₃, IndZrCl₃, IndHfCl₃, IndVCl₃, IndTi(Me)₃, IndZr(Me)₃, IndHf(Me)₃, IndTi(OMe)₃, IndZr(OMe)₃, IndHf(OMe)₃, IndTi(OEt)₃, IndZr(OEt)₃, IndHf(OEt)₃, FluTiCl₃, FluZrCl₃, FluHfCl₃, FluVCl₃, FluTi(Me)₃, FluZr(Me)₃, FluHf(Me)₃, FluTi(OMe)₃, FluZr(OMe)₃, FluHf(OMe)₃, FluTi(OEt)₃, FluZr(OEt)₃, FluHf(OEt)₃, (MeCp)TiCl₃, (MeCp)ZrCl₃, (MeCp)HfCl₃, (MeCp)VCl₃, (MeCp)Ti(Me)₃, (MeCp)Zr(Me)₃, (MeCp)Hf(Me)₃, (MeCp)Ti(OMe)₃, (MeCp)Zr(OMe)₃, (MeCp)Hf(OMe)₃, (MeCp)Ti(OEt)₃, (MeCp)Zr(OEt)₃, (MeCp)Hf(OEt)₃, (nBuCp)TiCl₃, (nBuCp)ZrCl₃, (nBuCp)HfCl₃, (nBuCp)VCl₃, (nBuCp)Ti(Me)₃, (nBuCp)Zr(Me)₃, (nBuCp)Hf(Me)₃, (nBuCp)Ti(OCH₃)₃, (nBuCp)Zr(OCH₃)₃, (nBuCp)Hf(OCH₃)₃, (nBuCp)Ti(OEt)₃, (nBuCp)Zr(OEt)₃, (nBuCp)Hf(OEt)₃, (Me₅Cp)TiCl₃, (Me₅Cp)ZrCl₃, (Me₅Cp)HfCl₃, (Me₅Cp)VCl₃, (Me₅Cp)Ti(Me)₃, (Me₅Cp)Zr(Me)₃, (Me₅Cp)Hf(Me)₃, (Me₅Cp)Ti(OMe)₃, (Me₅Cp)Zr(OMe)₃, (Me₅Cp)Hf(OMe)₃, (Me₅Cp)Ti(OEt)₃, (Me₅Cp)Zr(OEt)₃, (Me₅Cp)Hf(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)TiCl₃, (4,7-Me₂Ind)ZrCl₃, (4,7-Me₂Ind)HfCl₃, (4,7-Me₂Ind)VCl₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Hf(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(OMe)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(OMe)₃, (4,7-

Me₂Ind)Hf(OMe)₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)Hf(OCH₂CH₃)₃, (2-MeInd)TiCl₃, (2-MeInd)ZrCl₃, (2-MeInd)HfCl₃, (2-MeInd)VCl₃, (2-MeInd)Ti(Me)₃, (2-MeInd)Zr(Me)₃, (2-MeInd)Hf(Me)₃, (2-MeInd)Ti(OMe)₃, (2-MeInd)Zr(OMe)₃, (2-MeInd)Hf(OMe)₃, (2-MeInd)Ti(OEt)₃, (2-MeInd)Zr(OEt)₃, (2-MeInd)Hf(OEt)₃, (2-arilInd)TiCl₃, (2-arilInd)ZrCl₃, (2-arilInd)HfCl₃, (2-arilInd)VCl₃, (2-arilInd)Ti(Me)₃, (2-arilInd)Zr(Me)₃,

(2-arilInd)Hf(Me)₃, (2-arilInd)Ti(OMe)₃, (2-arilInd)Zr(OMe)₃, (2-arilInd)Hf(OMe)₃, (2-arilInd)Ti(OEt)₃, (2-arilInd)Zr(OEt)₃, (2-arilInd)Hf(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)TiCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)ZrCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)HfCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)VCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(OEt)₃, (9-MeFlu)TiCl₃, (9-MeFlu)ZrCl₃, (9-MeFlu)HfCl₃, (9-MeFlu)VCl₃, (9-MeFlu)Ti(Me)₃, (9-MeFlu)Zr(Me)₃, (9-MeFlu)Hf(Me)₃, (9-MeFlu)Ti(OMe)₃, (9-MeFlu)Zr(OMe)₃, (9-MeFlu)Hf(OMe)₃, (9-MeFlu)Ti(OEt)₃, (9-MeFlu)Zr(OEt)₃, (9-MeFlu)Hf(OEt)₃.

[91] Solventes orgânico do tipo hidrocarboneto alifático mais apropriados para suspender ou solubilizar o complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, são n-hexano, n-heptano, isopentano, n-octano, isoparafina e mais preferencialmente são n-hexano, isopentano e n-heptano.

[92] A quantidade de complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, usada na preparação da solução corresponde a uma faixa de 0,002 à 0,2 g de complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica por g de sílica.

[93] A quantidade de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em relação ao metal de transição, corresponde a uma razão molar que varia entre 0,5 e 5, preferencialmente entre 1 e 4.

[94] Na etapa g), o produto sólido obtido em e) é reagido com o produto em solução obtido na etapa f) a uma temperatura que está na faixa da temperatura ambiente até a temperatura de ebulição do solvente orgânico utilizado, preferencialmente entre 30° e 150°C, por um período de 30 a 300 minutos, preferencialmente entre 50 e 120 minutos.

[95] Opcionalmente, na etapa h), o sólido obtido em g) é colocado em contato com um agente de halogenação. Agentes de halogenação úteis para a prática da presente invenção são preferencialmente líquidos puros ou diluídos em um solvente orgânico inerte. Exemplos representativos, mas não limitantes, de agentes de halogenação incluem cloreto de dimetilalumínio (DMAC), dicloreto de metilalumínio (MADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), dicloreto de etilalumínio (EADC), cloreto de di-isobutilalumínio (DIBAC), dicloreto de isobutilalumínio (MONIBAC), sesquicloreto de etil alumínio (EASC), tetracloreto de silício (SiCl_4), tetracloreto de estanho (SnCl_4), metil triclorosilano (MeSiCl_3), dimetil diclorosilano (Me_2SiCl_2), tetracloreto de titânio (TiCl_4), tetracloreto de vanádio (VCl_4), tetracloreto de carbono (CCl_4), cloreto de t-butila, clorofórmio e diclorometano.

[96] Os agentes de halogenação preferenciais são os agentes de cloração e dentre estes, sesquicloreto de etil alumínio (EASC), tetracloreto de silício (SiCl_4), tetracloreto de estanho (SnCl_4), clorofórmio e diclorometano são preferidos, mais preferencialmente o tetracloreto de silício (SiCl_4).

[97] A quantidade de agente de halogenação usado opcionalmente na etapa h) do processo, em relação ao metal de transição, corresponde a uma razão molar entre 0,5 e 5, preferencialmente entre 1 e 3.

[98] O tempo necessário para a halogenação dos complexos de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo

grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, e contendo radicais alcóxi varia entre 0,5 e 5 h, preferencialmente entre 1 e 3 h. A temperatura necessária para a halogenação dos complexos de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, e contendo radicais alcóxi varia entre a temperatura ambiente e a temperatura de ebulição do solvente orgânico inerte utilizado, preferencialmente entre 30° e 100°C.

[99] O produto sólido obtido em g) ou h) é lavado com um solvente orgânico inerte, preferencialmente hexano, e então seco. A temperatura de lavagem pode variar entre a temperatura ambiente e a temperatura de ebulição do solvente orgânico inerte utilizado, preferencialmente entre 30° e 150°C, por um período de 30 a 300 minutos, preferencialmente entre 50 e 120 minutos.

[100] A distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores metallocenos suportados a base da presente invenção é muito semelhante à distribuição de tamanho de partículas da sílica utilizada como suporte e, como consequência, seu diâmetro mediano das partículas (D_{50}) varia entre 0,5 e 80 μm .

[101] Os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção são apropriado para serem utilizados em processo de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas em fases líquida ou gasosa. Mais especificamente, os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção são apropriados para serem utilizados em processos em massa, em lama e gás.

[102] O cocatalisador usado no processo de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas, utilizando o complexo suportado da presente invenção, é um alquilalumínio, preferencialmente TMAL, TEAL ou TIBAL. A razão molar Al/M no processo de

homopolimerização e copolimerização de etileno está na faixa de 30:1 e 500:1.

[103] Um importante aspecto do complexo suportado da presente invenção é a sua habilidade de produzir, quando submetido às condições de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas, de alto peso molecular (PEAD-APM) e de homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas de ultra alto peso molecular (PEUAPM), com morfologia controlada, isto é esferoidal, apresentando alta densidade aparente, isto é na faixa de 0,33 e 0,47 g/cm³ e baixo TFP, isto é entre 0 e 0,4 % p/p e bom escoamento, isto é TE na faixa de 6 e 12 segundos. Desta forma, os catalisadores metallocenos suportados podem ser alimentados diretamente ao reator de polimerização. Formas particulares de se alimentar os catalisadores metallocenos suportados ao reator de polimerização são em pó, em pasta, em suspensão com óleo ou em suspensão com solvente.

[104] Os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção são vantajosamente utilizados na homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com olefinas tais como, propeno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1, octeno-1 e dodeceno-1. Em particular, estes catalisadores metallocenos suportados são utilizados na preparação de homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno de alto peso molecular (PEAD-APM) e de homopolímeros e copolímeros de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com ampla distribuição de peso molecular, isto é DPM na faixa de 2 a 15, preferencialmente na faixa de 3,7 a 8.

[105] Os homopolímeros e copolímeros de etileno com α -olefinas de alto peso molecular (PEAD-APM) e os homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas de ultra alto peso molecular (PEUAPM), com ampla distribuição de peso molecular, da presente invenção apresentam viscosidade intrínseca na faixa de 2 a 30 dL/g. Mais especificamente, os homopolímeros e copolímeros de etileno com α -olefinas

de alto peso molecular (PEAD-APM) e os homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas de ultra alto peso molecular (PEUAPM), com ampla distribuição de peso molecular, apresentam viscosidade intrínseca na faixa de 4 a 28 dL/g.

[106] Os homopolímeros e copolímeros de etileno com α -olefinas de alto peso molecular (PEAD-APM) e os homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas de ultra alto peso molecular (PEUAPM), com ampla distribuição de peso molecular, da presente invenção apresentam M_v na faixa de 200.000 a 10.000.000 g/mol. Mais especificamente, os homopolímeros e copolímeros de etileno com α -olefinas de alto peso molecular (PEAD-APM) e os homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas de ultra alto peso molecular (PEUAPM), com ampla distribuição de peso molecular, apresentam M_v na faixa de 500.000 a 9.000.000 g/mol.

[107] Os homopolímeros e copolímeros de etileno com α -olefinas de alto peso molecular (PEAD-APM) e os homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas de ultra alto peso molecular (PEUAPM), com ampla distribuição de peso molecular, da presente invenção apresentam densidade por empuxo na faixa de 0,940 a 0,900 g/cm³.

EXEMPLOS

[108] Nos exemplos da presente invenção, os quais não devem ser considerados limitantes, utilizaram-se complexos de metal de transição do grupo 4 da tabela periódica, como por exemplo CpTiCl₃ e IndTiCl₃ e compostos organometálicos do grupo 13 da tabela periódica, tais como TEAL, TMAL, TIBAL e DEAC, obtidos da Akzo Nobel. O composto a base de magnésio escolhido entre os halogenetos de magnésio, foi o MgCl₂, obtido da Maruyasu Co. Todos os reagentes citados acima foram utilizados como recebidos. O tetraidrofurano (THF) foi obtido da Tedia Brazil e purificado com sódio metálico para remoção de água e com nitrogênio, para remoção de

oxigênio. As sílicas XPO-2402, Dehydrated 25 micron Support e SYLOPOL 5550 foram obtidas da GRACE DAVISON e utilizadas como recebidas.

[109] Nos exemplos abaixo relacionados, o solvente orgânico utilizado, n-hexano, foi obtido da Phillips Petroleum e purificado com peneira molecular 3A e nitrogênio, para remover água e oxigênio, respectivamente. Os compostos organometálicos TEAL, TMAL, TIBAL, DMAC e DEAC, foram utilizados em solução de n-hexano numa concentração que varia de 10 a 13% p/p, dependendo do composto organometálico utilizado. Todas as manipulações foram realizadas utilizando atmosfera inerte de nitrogênio com limite máximo de 1,5 ppm de umidade.

EXEMPLO 1

a) Preparação do suporte catalítico

[110] Em um reator de 5L equipado com agitação mecânica e previamente purgado com nitrogênio, foi colocado 44,5 g (0,462 mol) de $MgCl_2$ e 2,5 L de THF seco. Esta mistura foi aquecida até 60°C e agitada a 100 rpm por 5h para completa solubilização do $MgCl_2$. A solução obtida foi, após este período, resfriada até 35°C. A esta solução foi adicionada 300 g de sílica XPO-2402, previamente desidratada a 600°C e tratada com 22,3 ml (0,163 mol) de TEAL diluído em n-hexano por 50 minutos a temperatura de 25°C. Uma vez terminada a adição da sílica, a mistura foi aquecida até 60°C e agitada a 100 rpm por 1h. Após este período, paramos a agitação e iniciamos a evaporação do THF através de vácuo até teor de THF incorporado no suporte chegasse a uma faixa entre 8 e 12 % p/p.

[111] O suporte catalítico obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 11,2 % p/p
- Conteúdo de Mg: 2,3 % p/p
- Conteúdo de Al: 1,2 % p/p

b) Preparação do complexo suportado

[112] Em um reator de 1L equipado com agitação mecânica e previamente purgado com nitrogênio, foi colocado 32 g do suporte catalítico preparado na etapa a) e 0,5 L de n-hexano. Sobre esta suspensão, agitada a 100 rpm e a temperatura de 25°C, adicionou-se lentamente 5,6 mL (45 mol) de DEAC diluído em n-hexano (Al/THF = 0,45). A suspensão foi agitada por 2 h e após este período, o solvente foi removido por sifonamento. O suporte catalítico obtido, após este tratamento, foi caracterizado apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 7,2 % p/p

[113] Em um schlenk, equipado com agitador magnético e mergulhado em um banho de óleo aquecido, transferiu-se 3,2 g (0,015 mol) do CpTiCl₃ e 70 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão aquecida até 50°C e sob agitação, adicionou-se lentamente 7,32 mL (0,03 mol) de TIBAL diluído em n-hexano (Al/Ti = 2). A solução escura obtida foi agitada por 2,5 h a 50°C.

[114] Sobre o suporte catalítico obtido após o tratamento com DEAC, adicionou-se, novamente 0,5 L de n-hexano e a suspensão foi aquecida a 50°C. Sobre esta suspensão agitada a 100 rpm, adicionou-se lentamente a solução escura do CpTiCl₃ / TIBAL e, após terminada a adição, a suspensão foi agitada a 100 rpm a 50°C por 2 h. Reduziu-se, depois deste período, a temperatura para 30°C. O sólido obtido foi filtrado e seco sob fluidização com nitrogênio.

[115] O complexo suportado obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 3,8 % p/p

- Conteúdo de Ti: 2,6 % p/p

- Conteúdo de Mg: 2,1 % p/p

- Conteúdo de Al: 2,8 % p/p

- Conteúdo de Cl: 10,7 % p/p

- P50: 60 μm

EXEMPLO 2

b) Preparação do complexo suportado

[116] Em um reator de 200 mL equipado com agitação mecânica e previamente purgado com nitrogênio, foi colocado 6,1 g do suporte catalítico preparado na etapa a) do EXEMPLO 1 e 50 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão, agitada a 200 rpm e a temperatura de 25°C, adicionou-se lentamente 0,4 mL (4,1 mmol) de TMAL diluído em n-hexano ($\text{Al/THF} = 0,45$). A suspensão foi agitada por 2 h e após este período, o solvente foi removido por sifonamento. O suporte catalítico obtido, após este tratamento, foi caracterizado apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 3,3 % p/p

[117] Em um schlenk, equipado com agitador magnético e mergulhado em um banho de óleo aquecido, transferiu-se 0,61 g (2,8 mmol) do CpTiCl_3 e 70 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão aquecida até 50°C e sob agitação, adicionou-se lentamente 1,4 mL (5,5 mmol) de TIBAL diluído em n-hexano ($\text{Al/Ti} = 2$). A solução escura obtida foi agitada por 2,5 h a 50°C.

[118] Sobre o suporte catalítico obtido após o tratamento com TMAL, adicionou-se, novamente 50 mL de n-hexano e a suspensão foi aquecida a 50°C. Sobre esta suspensão agitada a 100 rpm, adicionou-se lentamente a solução escura do CpTiCl_3 / TIBAL e, após terminada a adição, a suspensão foi agitada a 100 rpm a 50°C por 2 h. Reduziu-se, depois deste período, a temperatura para 30°C. O sólido obtido foi filtrado e seco sob fluidização com nitrogênio.

[119] O complexo suportado obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 1,3 % p/p

- Conteúdo de Ti: 1,7 % p/p

- Conteúdo de Mg: 1,9 % p/p
- Conteúdo de Al: 7,3 % p/p
- Conteúdo de Cl: 9,2 % p/p
- D₅₀: 60 µm

EXEMPLO 3

b) Preparação do complexo suportado

[120] Em um reator de 200 mL equipado com agitação mecânica e previamente purgado com nitrogênio, foi colocado 6,1 g do suporte catalítico preparado na etapa a) do EXEMPLO 1 e 50 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão, agitada a 200 rpm e a temperatura de 25°C, adicionou-se lentamente 1,44 mL (4,2 mmol) de TNHAl diluído em n-hexano (Al/THF = 0,45). A suspensão foi agitada por 2 h e após este período, o solvente foi removido por sifonamento. O suporte catalítico obtido, após este tratamento, foi caracterizado apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 3,4 % p/p

[121] Em um schlenk, equipado com agitador magnético e mergulhado em um banho de óleo aquecido, transferiu-se 0,61 g (2,8 mmol) do CpTiCl₃ e 70 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão aquecida até 50°C e sob agitação, adicionou-se lentamente 1,4 mL (5,5 mmol) de TIBAL diluído em n-hexano (Al/Ti = 2). A solução escura obtida foi agitada por 2,5 h a 50°C.

[122] Sobre o suporte catalítico obtido após o tratamento com TNHAl, adicionou-se, novamente 50 mL de n-hexano e a suspensão foi aquecida a 50°C. Sobre esta suspensão agitada a 100 rpm, adicionou-se lentamente a solução escura do CpTiCl₃ / TIBAL e, após terminada a adição, a suspensão foi agitada a 100 rpm a 50°C por 2 h. Reduziu-se, depois deste período, a temperatura para 30°C. O sólido obtido foi filtrado e seco sob fluidização com nitrogênio.

[123] O complexo suportado obtido foi caracterizado, apresentando

as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 1,6 % p/p
- Conteúdo de Ti: 1,8 % p/p
- Conteúdo de Mg: 2,1 % p/p
- Conteúdo de Al: 5,3 % p/p
- Conteúdo de Cl: 8,8 % p/p
- D₅₀: 58 µm

EXEMPLO 4

b) Preparação do complexo suportado

[124] Em um reator de 200 mL equipado com agitação mecânica e previamente purgado com nitrogênio, foi colocado 6,1 g do suporte catalítico preparado na etapa a) do EXEMPLO 1 e 50 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão, agitada a 200 rpm e a temperatura de 25°C, adicionou-se lentamente 3,15 mL (9,2 mmol) de TNHAL diluído em n-hexano (Al/THF = 1). A suspensão foi agitada por 2 h e após este período, o solvente foi removido por sifonamento. O suporte catalítico obtido, após este tratamento, foi caracterizado apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 2,0 % p/p

[125] Em um schlenk, equipado com agitador magnético e mergulhado em um banho de óleo aquecido, transferiu-se 0,61 g (2,8 mmol) do CpTiCl₃ e 70 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão aquecida até 50°C e sob agitação, adicionou-se lentamente 1,4 mL (5,5 mmol) de TIBAL diluído em n-hexano (Al/Ti = 2). A solução escura obtida foi agitada por 2,5 h a 50°C.

[126] Sobre o suporte catalítico obtido após o tratamento com TNHAL, adicionou-se, novamente 50 mL de n-hexano e a suspensão foi aquecida a 50°C. Sobre esta suspensão agitada a 100 rpm, adicionou-se lentamente a solução escura do CpTiCl₃ / TIBAL e, após terminada a adição, a suspensão foi agitada a 100 rpm a 50°C por 2 h. Reduziu-se, depois deste

período, a temperatura para 30°C. O sólido obtido foi filtrado e seco sob fluidização com nitrogênio.

[127] O complexo suportado obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 1,0 % p/p
- Conteúdo de Ti: 2,8 % p/p
- Conteúdo de Mg: 1,9 % p/p
- Conteúdo de Al: 9,3 % p/p
- Conteúdo de Cl: 10,2 % p/p
- D₅₀: 60 µm

EXEMPLO 5

b) Preparação do complexo suportado

[128] Em um reator de 200 mL equipado com agitação mecânica e previamente purgado com nitrogênio, foi colocado 6,5 g do suporte catalítico preparado na etapa a) do EXEMPLO 1 e 50 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão, agitada a 200 rpm e a temperatura de 25°C, adicionou-se lentamente 0,6 mL (4,8 mmol) de DEAC diluído em n-hexano (Al/THF = 1). A suspensão foi agitada por 2 h e após este período, o solvente foi removido por sifonamento. O suporte catalítico obtido, após este tratamento, foi caracterizado apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 3,9 % p/p

[129] Em um schlenk, equipado com agitador magnético e mergulhado em um banho de óleo aquecido, transferiu-se 0,65 g (2,4 mmol) do IndTiCl₃ e 70 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão aquecida até 50°C e sob agitação, adicionou-se lentamente 1,2 mL (4,7 mmol) de TIBAL diluído em n-hexano (Al/Ti = 2). A solução escura obtida foi agitada por 2,5 h a 50°C.

[130] Sobre o suporte catalítico obtido após o tratamento com DEAC, adicionou-se, novamente 50 mL de n-hexano e a suspensão foi

aquecida a 50°C. Sobre esta suspensão agitada a 100 rpm, adicionou-se lentamente a solução escura do IndTiCl_3 / TIBAL e, após terminada a adição, a suspensão foi agitada a 100 rpm a 50°C por 2 h. Reduziu-se, depois deste período, a temperatura para 30°C. O sólido obtido foi filtrado e seco sob fluidização com nitrogênio.

[131] O complexo suportado obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 3,4 % p/p
- Conteúdo de Ti: 1,1 % p/p
- Conteúdo de Mg: 2,1 % p/p
- Conteúdo de Al: 3,1 % p/p
- Conteúdo de Cl: 9,3 % p/p
- D_{50} : 60 μm

EXEMPLO 6

b) Preparação do complexo suportado

[132] Em um schlenk, equipado com agitador magnético e mergulhado em um banho de óleo aquecido, transferiu-se 0,65 g (3 mmol) do CpTiCl_3 e 70 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão aquecida até 50°C e sob agitação, adicionou-se lentamente 1,5 mL (5,9 mmol) de TIBAL diluído em n-hexano (Al/Ti = 2). A solução escura obtida foi agitada por 2,5 h a 50°C.

[133] Em um reator de 200 mL equipado com agitação mecânica e previamente purgado com nitrogênio, foi colocado 6,9 g da sílica Sylopol 5550 e 50 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão agitada a 100 rpm, adicionou-se lentamente a solução escura do CpTiCl_3 / TIBAL e, após terminada a adição, a suspensão foi agitada a 100 rpm a 50°C por 2 h. Reduziu-se, depois deste período, a temperatura para 30°C. O sólido obtido foi filtrado e seco sob fluidização com nitrogênio.

[134] O complexo suportado obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de Ti: 1,6 % p/p
- Conteúdo de Mg: 3,7 % p/p
- Conteúdo de Al: 1,9 % p/p
- Conteúdo de Cl: 13,1 % p/p
- D₅₀: 53 µm

EXEMPLO 7

b) Preparação do complexo suportado

[135] Em um reator de 200 mL equipado com agitação mecânica e previamente purgado com nitrogênio, foi colocado 6,5 g do suporte catalítico preparado na etapa a) do EXEMPLO 1 e 50 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão, agitada a 200 rpm e a temperatura de 25°C, adicionou-se lentamente 3,4 mL (9,9 mmol) de TNHAL diluído em n-hexano (Al/THF = 1). A suspensão foi agitada por 2 h e após este período, o solvente foi removido por sifonamento. O suporte catalítico obtido, após este tratamento, foi caracterizado apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 2,9 % p/p

[136] Em um schlenk, equipado com agitador magnético e mergulhado em um banho de óleo aquecido, transferiu-se 0,63 g (2,2 mmol) do (Me₅Cp)TiCl₃ e 70 mL de n-hexano. Sobre esta suspensão aquecida até 50°C e sob agitação, adicionou-se lentamente 1,1 mL (4,3 mmol) de TIBAL diluído em n-hexano (Al/Ti = 2). A solução escura obtida foi agitada por 2,5 h a 50°C.

[137] Sobre o suporte catalítico obtido após o tratamento com TNHAL, adicionou-se, novamente 50 mL de n-hexano e a suspensão foi aquecida a 50°C. Sobre esta suspensão agitada a 100 rpm, adicionou-se lentamente a solução escura do (Me₅Cp)TiCl₃ / TIBAL e, após terminada a adição, a suspensão foi agitada a 100 rpm a 50°C por 2 h. Reduziu-se, depois deste período, a temperatura para 30°C. O sólido obtido foi filtrado e seco sob fluidização com nitrogênio.

[138] O complexo suportado obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Conteúdo de THF: 1,4 % p/p
- Conteúdo de Ti: 0,7 % p/p
- Conteúdo de Mg: 2,3 % p/p
- Conteúdo de Al: 4,4 % p/p
- Conteúdo de Cl: 8,5 % p/p
- D₅₀: 58 µm

Homopolimerizações com etileno

[139] Em um reator de aço de 4 litros da Autoclave Engineer's Inc., efetuou-se, inicialmente, uma purga com N₂ por 1 hora a uma temperatura de 70°C e em seguida, resfriou-se o reator até 30°C.

[140] Após transferiu-se uma suspensão, em n-hexano, formada pelo complexo suportado e o TMAL (Al/Ti = 300) seguido de 280 g de propano anidro. A temperatura foi aumentada até 60°C, e foi adicionado 520 g restantes de propano anidro.

[141] Em seguida, a temperatura elevou-se novamente até 75°C e, então, alimentou-se o reator com 7 bar de etileno. A homopolimerização de etileno foi conduzida em lama por um período de 2 h, durante a qual a pressão de etileno foi mantida constante. Depois deste período, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente, despressurizado e aberto para a remoção do polímero, sendo que a resina foi seca em estufa (60°C) durante uma hora.

[142] Os resultados de atividade catalítica, densidade aparente, teor de finos nos polímeros (TFP) e tempo de escoamento são apresentados na Tabela 1 abaixo. Já na Tabela 2 são apresentados os resultados de análise das resinas de polietileno como viscosidade intrínseca, peso molecular viscosimétrico, densidade por empuxo e DPM.

Tabela 1

Polimerização	Complexo Suportado EXEMPLO	A (kg pol/g cat)	DA (g/cm³)	TFP (% p/p)	TE (s)
1	1	0,60	0,40	0,2	9,0
2	2	0,50	0,37	0,1	9,5
3	3	1,10	0,34	0,3	11,0
4	4	1,40	0,34	0,2	11,5
5	5	2,30	0,37	0,1	9,6
6	6	0,16	n.a.	n.a.	n.a.
7 ^{a)}	1	0,60	0,40	0	8,5
8 ^{b)}	1	0,30	n.a.	n.a.	n.a.
9	7	2,60	0,35	0,4	11,0

a) Utilizou-se TIBAL como cocatalisador no lugar de TMAL;

b) Utilizou-se DEAC como cocatalisador no lugar de TMAL;

n.a.: não analisado

Tabela 2

Polimerização	Complexo Suportado EXEMPLO	η (dL/g)	Mv (g/mol)	DE (g/cm³)	DPM
1	1	15,3	3.160.000	0,934	5,1
2	2	7,0	990.950	0,930	n.a.
3	3	13,5	2.634.497	0,928	n.a.
4	4	12,7	2.422.947	0,929	n.a.
5	5	21,4	5.229.000	0,928	6,1
6	6	14,9	3.050.500	n.a.	n.a.
7 ^{a)}	1	19,6	4.594.990	0,930	n.a.
8 ^{b)}	1	21,2	5.172.651	n.a.	n.a.
9	7	15,2	3.142.800	n.a.	n.a.

Copolimerizações de etileno e buteno-1

[143] Em um reator de aço de 4 litros da Autoclave Engineer's Inc.,

efetuou-se, inicialmente, uma purga com N₂ por 1 hora a uma temperatura de 70°C e em seguida, resfriou-se o reator até 30°C. Após transferiu-se uma suspensão, em n-hexano, formado pelo complexo suportado e o TMAL (Al/Ti = 300) seguido de 280 g de propano anidro. A temperatura foi aumentada até 60°C, e após a adição do buteno-1 líquido (diferentes volumes), foi adicionado 520 g restantes de propano anidro. Em seguida a temperatura elevou-se novamente até 75°C e, então, alimentou-se o reator com 7 bar de etileno.

[144] A copolimerização de etileno com buteno-1 foi conduzida em lama por um período de 2 h, durante a qual a pressão de etileno foi mantida constante. Depois deste período, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente, despressurizado e aberto para a remoção do polímero, sendo que a resina foi seca em estufa (60°C) durante uma hora.

[145] Os resultados de atividade catalítica, densidade aparente, teor de finos nos polímeros (TFP) e tempo de escoamento são apresentados na Tabela 3 abaixo. Já na Tabela 4 são apresentados os resultados de análise das resinas de polietileno como viscosidade intrínseca, peso molecular viscosimétrico, densidade por empuxo, teor de buteno-1 incorporado, temperatura de fusão e DPM.

Tabela 3

Polimerização	Complexo Suportado EXEMPLO	V_{C4=} (mL)	A (kg pol/g cat)	DA (g/cm ³)	TFP (% p/p)	TE (s)
10	1	100	1,60	0,34	0,1	10,2
11	1	600	2,50	0,34	0,1	9,8
12	5	600	2,73	0,33	0,1	9,5
13	6	300	1,30	0,36	0,2	10,0

Tabela 4

Polimerização	Complexo Suportado EXEMPLO	η (dL/g)	M_v (g/mol)	DE (g/cm ³)	$C_4^=$ (% p/p)	T_{m2} (°C)	DPM
10	1	11,0	1.943.107	0,923	2,6	n.a.	4,8
11	1	7,3	1.065.726	0,912	5,0	124	5,6
12	5	10,0	1.712.000	n.a.	2,7	n.a.	5,3
13	6	10,2	1.700.000	n.a.	2,0	n.a.	n.a.

n.a.: não analisado

Copolimerizações de etileno e diferentes α -olefinas

[146] Em um reator de aço de 4 litros da Autoclave Engineer's Inc., efetuou-se, inicialmente, uma purga com N₂ por 1 hora a uma temperatura de 70°C e em seguida, resfriou-se o reator até 30°C. Após transferiu-se uma suspensão, em n-hexano, formado pelo complexo suportado e o TMAL (Al/Ti = 300) seguido de 280 g de propano anidro. A temperatura foi aumentada até 60°C, e após a adição da α -olefina (diferentes α -olefinas) líquida (diferentes volumes), foi adicionado 520 g restantes de propano anidro. Em seguida a temperatura elevou-se novamente até 75°C e, então, alimentou-se o reator com 7 bar de etileno. A copolimerização de etileno com diferentes α -olefinas foi conduzida em lama por um período de 2 h, durante a qual a pressão de etileno foi mantida constante. Depois deste período, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente, despressurizado e aberto para a remoção do polímero, sendo que a resina foi seca em estufa (60°C) durante uma hora.

[147] Os resultados de atividade catalítica e densidade aparente são apresentados na Tabela 5 abaixo. Já na Tabela 6 são apresentados os resultados de análise das resinas de polietileno como viscosidade intrínseca, peso molecular viscosimétrico, densidade por empuxo, teor de α -olefina incorporada, temperatura de fusão e DPM.

Tabela 5

Polimerização	Complexo Suportado EXEMPLO	α-olefina	V_{Cn=} (mL)	A (kg pol/g cat)	DA (g/cm ³)
14	1	Propeno	300	0,41	0,38
15	1	Hexeno-1	300	1,35	0,37
16	1	4-MP-1	300	0,23	0,39
17	5	Hexeno-1	300	2,20	0,35

4-MP-1 = 4-metil-penteno-1

Tabela 6

Polimerização	Complexo Suportado EXEMPLO	η (dL/g)	M_v (g/mol)	DE (g/cm ³)	C_{n=} (% p/p)	T_{m2} (°C)	DP M
14	1	4,4	471.000	n.a.	17,1	111,6	6,1
15	1	5,5	697.420	0,918	n.a.	n.a.	3,6
16	1	9,0	1.446.473	n.a.	n.a.	n.a.	3,7
17	5	11,1	2.000.000	0,917	n.a.	n.a.	n.a.
Exemplo comparativo ¹⁾	Metaloceno suportado	n.a.	250.000 ²⁾	0,919 ³⁾	9,0	n.a.	2,0

n.a.: não analisado

¹⁾ Dados de produto comercial²⁾ Valor medido por GPC (M_w)³⁾ Método de análise: ASTM D-1928-C

[148] Deve ficar evidente aos conhecedores da técnica que a presente invenção pode ser configurada de outras formas específicas sem apartar-se do espírito ou do escopo da invenção. Particularmente, deve-se compreender que a invenção pode ser configurada nas formas descritas.

[149] Portanto, os exemplos e configurações presentes devem ser considerados como ilustrativos e não restritivos, e a invenção não deve ser limitada aos detalhes fornecidos neste documento, mas podem ser modificados dentro do escopo e equivalência das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador metalloceno suportado, caracterizado por compreender a reação entre

(1) suporte catalítico compreendendo uma sílica, um composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da Tabela Periódica, tais como alquilalumínio e haletos de alquilalumínio, um composto de magnésio e um solvente polar, e

(2) o produto da reação entre o complexo de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, e um ativador a base de composto de alumínio com estrutura AlR_3 , em que R pode ser metila, etila, n-propila, n-butila, iso-butila, n-hexila, n-octila e cloreto,

em que o dito suporte catalítico (1) é preparado através de um processo que compreende as seguintes etapas:

a) Impregnação de uma sílica, termicamente ativada, usando uma solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte;

b) Preparação de uma solução de um ou mais compostos a base de magnésio com um solvente polar;

c) Impregnação da sílica obtida em a) usando a solução preparada em b)

d) Remoção do solvente polar por vácuo;

e) Reação do sólido obtido em d) com solução de um ou mais composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte, e

em que o dito produto da reação (2) é preparado por um processo que compreende as seguintes etapas:

f) reação de um complexo de metal de transição dos grupos 4

ou 5 da tabela periódica contendo grupamentos do tipo monociclopentadienil, monoindenil ou monofluorenil, substituídos ou não, com solução de um ou mais compostos organometálicos dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte;

g) reação do produto sólido obtido em f) com o produto em solução obtido em e);

h) opcionalmente, reação entre o sólido obtido em g) com um agente halogenante.

2. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os compostos de alumínio são trimetilalumínio (TMAL), trietilalumínio (TEAL), tri-isobutilalumínio (TIBAL), tri-n-hexilalumínio (TNHAL), tri-n-octilalumínio (TNOAL), cloreto de dimetilalumínio (DMAC), dicloreto de metilalumínio (MADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), dicloreto de etilalumínio (EADC), cloreto de di-isobutilalumínio (DIBAC), dicloreto de isobutilalumínio (MONIBAC).

3. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os compostos a base de magnésio utilizados são dicloreto de magnésio ($MgCl_2$), cloreto de etóxi magnésio ($Mg(OCH_2CH_3)Cl$), cloreto de etil magnésio ($Mg(CH_2CH_3)Cl$), dietil magnésio ($Mg(CH_2CH_3)_2$), dietóxi magnésio ($Mg(OCH_2CH_3)_2$), mais preferencialmente o dicloreto de magnésio, $MgCl_2$.

4. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente polar pode ser escolhido entre éteres, álcoois e cetonas como éter etílico, tetraidrofurano, álcool etílico e metiletil cetona, mais preferencialmente álcool etílico e tetraidrofurano

5. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o teor remanescente de solvente polar no catalisador pode variar entre 1 e 8 % p/p.

6. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o complexo de metal de transição é derivado de um composto de fórmula [L] – MQ₃, onde M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5, Q, os quais podem ser iguais ou diferentes, é um radical halogênio, radical arila, radical alquila contendo entre 1 e 5 átomos de carbono ou radical alcóxi contendo entre 1 e 5 átomos de carbono e L é um ligante volumoso do tipo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila, ligados ao metal de transição por ligação π .

7. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que exemplos representativos, mas não limitantes, de compostos tendo a fórmula [L] – MQ₃ incluem CpTiCl₃, CpZrCl₃, CpHfCl₃, CpVCl₃, CpTi(Me)₃, CpZr(Me)₃, CpHf(Me)₃, CpTi(OMe)₃, CpZr(OMe)₃, CpHf(OMe)₃, CpTi(OEt)₃, CpZr(OEt)₃, CpHf(OEt)₃, IndTiCl₃, IndZrCl₃, IndHfCl₃, IndVCl₃, IndTi(Me)₃, IndZr(Me)₃, IndHf(Me)₃, IndTi(OMe)₃, IndZr(OMe)₃, IndHf(OMe)₃, IndTi(OEt)₃, IndZr(OEt)₃, IndHf(OEt)₃, FluTiCl₃, FluZrCl₃, FluHfCl₃, FluVCl₃, FluTi(Me)₃, FluZr(Me)₃, FluHf(Me)₃, FluTi(OMe)₃, FluZr(OMe)₃, FluHf(OMe)₃, FluTi(OEt)₃, FluZr(OEt)₃, FluHf(OEt)₃, (MeCp)TiCl₃, (MeCp)ZrCl₃, (MeCp)HfCl₃, (MeCp)VCl₃, (MeCp)Ti(Me)₃, (MeCp)Zr(Me)₃, (MeCp)Hf(Me)₃, (MeCp)Ti(OMe)₃, (MeCp)Zr(OMe)₃, (MeCp)Hf(OMe)₃, (MeCp)Ti(OEt)₃, (MeCp)Zr(OEt)₃, (MeCp)Hf(OEt)₃, (nBuCp)TiCl₃, (nBuCp)ZrCl₃, (nBuCp)HfCl₃, (nBuCp)VCl₃, (nBuCp)Ti(Me)₃, (nBuCp)Zr(Me)₃, (nBuCp)Hf(Me)₃, (nBuCp)Ti(OCH₃)₃, (nBuCp)Zr(OCH₃)₃, (nBuCp)Hf(OCH₃)₃, (nBuCp)Ti(OEt)₃, (nBuCp)Zr(OEt)₃, (nBuCp)Hf(OEt)₃, (Me₅Cp)TiCl₃, (Me₅Cp)ZrCl₃, (Me₅Cp)HfCl₃, (Me₅Cp)VCl₃, (Me₅Cp)Ti(Me)₃, (Me₅Cp)Zr(Me)₃, (Me₅Cp)Hf(Me)₃, (Me₅Cp)Ti(OMe)₃, (Me₅Cp)Zr(OMe)₃, (Me₅Cp)Hf(OMe)₃, (Me₅Cp)Ti(OEt)₃, (Me₅Cp)Zr(OEt)₃,

(Me₅Cp)Hf(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)TiCl₃, (4,7-Me₂Ind)ZrCl₃, (4,7-Me₂Ind)HfCl₃, (4,7-Me₂Ind)VCl₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Hf(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(OMe)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(OMe)₃, (4,7-Me₂Ind)Hf(OMe)₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)Hf(OCH₂CH₃)₃, (2-MeInd)TiCl₃, (2-MeInd)ZrCl₃, (2-MeInd)HfCl₃, (2-MeInd)VCl₃, (2-MeInd)Ti(Me)₃, (2-MeInd)Zr(Me)₃, (2-MeInd)Hf(Me)₃, (2-MeInd)Ti(OMe)₃, (2-MeInd)Zr(OMe)₃, (2-MeInd)Hf(OMe)₃, (2-MeInd)Ti(OEt)₃, (2-MeInd)Zr(OEt)₃, (2-MeInd)Hf(OEt)₃, (2-arilInd)TiCl₃, (2-arilInd)ZrCl₃, (2-arilInd)HfCl₃, (2-arilInd)VCl₃, (2-arilInd)Ti(Me)₃, (2-arilInd)Zr(Me)₃, (2-arilInd)Hf(Me)₃, (2-arilInd)Ti(OMe)₃, (2-arilInd)Zr(OMe)₃, (2-arilInd)Hf(OMe)₃, (2-arilInd)Ti(OEt)₃, (2-arilInd)Zr(OEt)₃, (2-arilInd)Hf(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)TiCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)ZrCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)HfCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)VCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(OEt)₃, (9-MeFlu)TiCl₃, (9-MeFlu)ZrCl₃, (9-MeFlu)HfCl₃, (9-MeFlu)VCl₃, (9-MeFlu)Ti(Me)₃, (9-MeFlu)Zr(Me)₃, (9-MeFlu)Hf(Me)₃, (9-MeFlu)Ti(OMe)₃, (9-MeFlu)Zr(OMe)₃, (9-MeFlu)Hf(OMe)₃, (9-MeFlu)Ti(OEt)₃, (9-MeFlu)Zr(OEt)₃, (9-MeFlu)Hf(OEt)₃

8. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de complexo de metal de transição usada na preparação do catalisador corresponde a uma faixa de 0,002 à 0,2 g de complexo de metal de transição por g de suporte catalítico.

9. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de composto de alumínio, em relação ao metal de transição, corresponde a uma razão molar que varia entre 0,5 e 5, preferencialmente entre 1 e 4

10. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é opcionalmente tratado com um agente de halogenação.

11. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que os agentes de halogenação são agentes de cloração selecionados entre sesquicloreto de etil alumínio (EASC), tetracloreto de silício (SiCl_4), tetracloreto de estanho (SnCl_4), clorofórmio e diclorometano, preferencialmente o tetracloreto de silício (SiCl_4).

12. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a distribuição de tamanho de partícula do catalisador metalloceno suportado é bem similar à distribuição de tamanho de partícula da sílica usada como suporte e, como consequência, seu diâmetro mediano das partículas (D_{50}) varia entre 0,5 e 80 μm .

13. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pode ser usado em polimerização em fase líquida e fase gás, em que os usos em fase líquida são em lama, massa e suspensão.