

Patente Nº-88686

- R E S U M O -

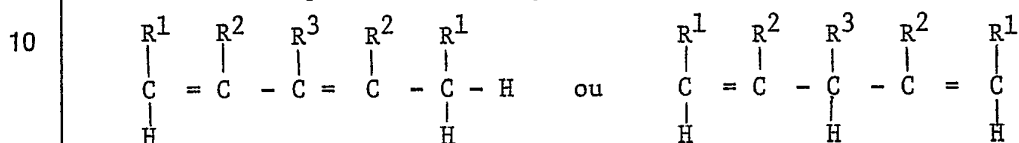
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS"

O presente invento refere-se a um processo para a preparação de um catalisador para a polimerização de olefinas, que compreende:

(i) um componente catalisador obtido por meio da reacção de

(a) um pentadieno ou um seu derivado representado

pela fórmula seguinte:



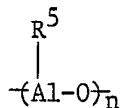
em que R^1 representa hidrogênio, um grupo hidrocarbilo com 1 a 8 átomos de carbono, ou um grupo $-Si(OR^4)_3$, R^2 e R^3 , que podem ser iguais ou diferentes, representando cada um deles um hidrogênio ou um grupo hidrocarbilo com 1 a 8 átomos de carbono e R^4 representa um grupo hidrocarbilo com 1 a 5 átomos de carbono, com

b) um metal alcalino, sendo a proporção molar do componente (a) para o componente (b) de 1 para 10, e sendo a reacção efectuada a uma temperatura compreendida entre $-50^\circ C$ e $+100^\circ C$ durante 0,5 a 20 horas,

e por se fazer contactar o produto resultante com

c) um composto de metal do Grupo 4b, a uma temperatura compreendida entre $-50^\circ C$ e $+100^\circ C$, numa proporção de 0,1 a 2 mol para 1 mol de componente (a) no produto da reacção, e

(ii) um aluminóxano representado pela fórmula



(na qual R^5 representa um grupo hidrocarbilo com 1 a 8 átomos de carbono e n é um número inteiro positivo desde 4 até cerca de 26 e de preferência 14-20), produzido pela reacção de um composto organoalumínio de fórmula AlR_3^5 com água, sendo a proporção dos dois componentes tal que a quantidade

[Handwritten signature]
6. OUT. 1988

1

de aluminóxano é de 10^6 gram-átomo (em termos de alumínio) para 1 gram-átomo de titânio ou zircônio no componente catalisador.

5

10

15

20

25

30

35

8 OUT 1988

1 Descrição do objecto do invento
que
TOA NENRYO KOGYO K.K., japonesa,
industrial, com sede em 1-1, Hitot-
5 subashi 1-chome, Chiyoda-ku, Toquio,
Japão, pretende obter em Portugal
para: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE
UM CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO
DE OLEFINAS".

10 O presente invento refere-se a um processo para a preparação
de um catalisador para a polimerização de olefinas.

Desde que se fêz a síntese do anião cis-1,3-pentadieno, em
1979, são conhecidos complexos deste composto com um metal de transição.
No entanto, não há conhecimento de exemplos em que este complexo de metal
15 de transição seja utilizado como componente catalisador para a polimeriza-
ção de olefina.

Um objecto do presente invento é proporcionar um catalisador
para a polimerização de olefinas baseado num complexo de anião pentadieno.

Verificou-se que um catalisador formado pela combinação de um
20 complexo de pentadieno (aberto) de zircônio e aluminoxano tem capacidade
para polimerizar olefinas. Esta descoberta conduziu ao presente invento.

A essência do presente invento está, portanto, num catalisa-
dor para a polimerização de olefina que compreende:

(A) um componente catalisador obtido por reacção de (a) pentadieno
25 ou um seu derivado com (b) um metal alcalino e reacção subse-
quente do produto da reacção com um composto de um metal do
Grupo 4b (Tabela Periódica - Manual de Química e Física, 49ª
Edição, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio), de prefe-
rência um composto de titânio ou composto de zircônio, e

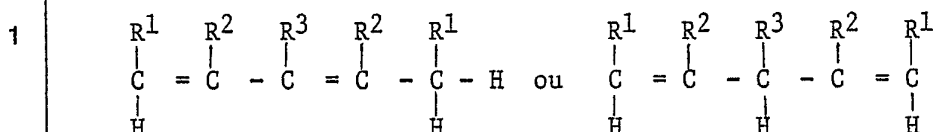
30 (B) um aluminoxano

1. Matérias primas para componente catalisador

(a) Pentadieno ou um seu derivado

O pentadieno ou um seu derivado (designado daqui em diante
por componente (a)) é representado pela fórmula da página seguinte.

[Handwritten signature] -6 Out 1988



(na qual R^1 representa um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarbilo que tem 1 a 8 átomos de carbono, ou grupo $-\text{Si}(\text{OR}^4)_3$; R^2 e R^3 , que podem ser iguais ou diferentes, representam cada um deles um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarbilo que tem 1 a 8 átomos de carbono; R^4 representa um grupo hidrocarbilo que tem 1 a 5 átomos de carbono).

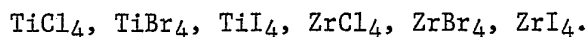
Os exemplos de componente (a) representado pela fórmula acima incluem 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,4-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,4-pentadieno, 3-etil-1,3-pentadieno, 1,5-bis(trimetoxisilil)-1,3-pentadieno, e 1,5-bis(trimetoxisilil)-1,4-pentadieno. Entre estes exemplos, é particularmente preferível o 1,3-pentadieno.

(b) Metal alcalino

O metal alcalino (designado daqui em diante por componente (b)), inclui lítio, sódio, potássio, rubídio e césio. O potássio é o mais desejável entre estes exemplos.

(c) Composto de titânio ou composto de zircônio

O composto de titânio ou composto de zircônio (designado daqui em diante por componente (c)), inclui tetra-halogeneto de titânio ou tetra-halogeneto de zircônio representados pelas fórmulas abaixo.



TiCl_4 , ZrCl_4 são particularmente preferíveis entre estes exemplos.

2. Preparação de componente catalisador

O componente catalisador relativo ao presente invento é obtido fazendo reagir o componente (a) com o componente (b), e fazendo depois reagir o produto da reação com o componente (c).

(A) Reação do componente (a) com o componente (b)

A reação do componente (a) com o componente (b) efectua-se em geral num dissolvente como tetraidrofurano, éter dietílico e dioxano. A proporção molar do componente (a) para o componente (b) é de 1 para 10. O dissolvente deve conter de preferência uma amina como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, trimetanolamina, trietanolamina e triisopro

1 panolamina.

A reacção efectua-se geralmente a uma temperatura desde -50°C até +100°C durante 0,5 a 20 horas.

5 A reacção atrás mencionada dá anião pentadienilo. A sua proporção cis/trans pode ser controlada mudando o componente (b) e dissolvente a utilizar. No caso em que o componente (b) é potássio e o dissolvente é tetraidrofurano, o conteúdo de cis pode ser de 98% ou mais. O ligando que se forma nesta reacção tem presumivelmente uma estrutura de $\text{C}^{\ominus} \text{K}^{\oplus}$ (complexo pentadieno aberto).

10 (B) Reacção com o componente (c)

O produto de reacção obtido na fase (1) acima é posto subsequentemente em reacção com o componente (c). Esta reacção é realizada geralmente num dissolvente que pode ser utilizado na fase (A) acima. A reacção realiza-se a uma temperatura desde -100°C até +50°C durante 5 a 50
15 horas. A temperatura da reacção pode ser elevada gradualmente à medida que a reacção vai prosseguindo.

A quantidade de componente (c) deve ser de 0,1 a 2 moles para 1 mole de componente (a) no produto de reacção.

20 O componente catalisador relativo ao presente invento pode ser preparado conforme atrás mencionado. O componente catalisador pode ser posto em contacto com um óxido metálico.

O óxido metálico que pode ser utilizado para este fim é um óxido de um elemento escolhido nos Grupos II a IV da Tabela Periódica. Os exemplos do óxido metálico incluem B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , ZnO , ZrO_2 ,
25 SnO_2 , BaO e ThO_2 . Entre estes exemplos, são preferíveis B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 . Particularmente desejáveis são Al_2O_3 e SiO_2 . Estes óxidos metálicos também podem ser utilizados na forma de óxido composto, por exemplo $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$.

30 Os óxidos metálicos e óxidos compostos atrás mencionados devem estar de preferência na forma de anidrido, em princípio; mas podem conter um vestígio de hidróxido que está presente em condições normais.

O óxido metálico deve ser calcinado a temperatura tão elevada quanto possível antes de usar, a fim de separar substâncias venenosas, e, depois da calcinação, deve ser mantido ao abrigo do ar.

35 O contacto do referido componente catalisador com um óxido

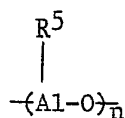
1 metálico efectua-se em geral num hidrocarboneto inerte como hexano, heptano, ciclohexano, benzeno, tolueno e xileno a uma temperatura na gama desde a temperatura ambiente até à temperatura de ponto de ebulição do hidrocarboneto durante 0,5 a 20 horas. A quantidade do óxido metálico é
5 de 1 a 500 partes em peso para 1 parte em peso do referido componente catalisador.

Cocatalisador

Aluminoxano

O aluminoxano é um composto representado pela fórmula abaixo.

10



(na qual R^5 representa um grupo hidrocarbilo que tem 1 a 8 átomos de carbono e n é um número inteiro positivo desde 4 até cerca de
15 26 e de preferência 14-20). É produzido em geral por meio da reacção de um composto organoalumínio de fórmula AlR^5_3 com água.

Os exemplos de composto organoalumínio incluem trimetil alumínio, trietil alumínio, triisobutil alumínio, trihexil alumínio, trioc-
20 til alumínio e trifenil alumínio. O trimetil alumínio é particularmente preferível.

O composto organoalumínio pode ser posto em reacção não somente com água vulgar mas também com água de cristalização em sulfato de ferro ou sulfato de cobre.

O catalisador de acordo com o presente invento é composto pelo
25 lo componente catalisador e aluminoxano preparados conforme atrás indicado. A proporção dos dois componentes é tal que a quantidade de aluminoxano é de 1 a 10^6 gramas-átomo (em termos de alumínio) para 1 grama-átomo de titânio ou zircónio no componente catalisador.

Polimerização de olefinas

30 O catalisador do presente invento pode ser utilizado para a homopolimerização de uma α -olefina, por exemplo etileno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno e também para a copolimerização de referida α -olefina com outras olefinas.

A reacção de polimerização pode ser efectuada quer em fase
35 gasosa quer em fase líquida. A polimerização em fase líquida pode ser

6 OUT. 1988

1 efectuada num hidrocarboneto inerte, por exemplo n-butano, isobutano,
n-pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benzeno,
tolueno e xileno, ou num monômero líquido. A temperatura de polimerização
está em geral na gama de -80°C até +150°C, de preferência 40 a 120°C. A
5 pressão de polimerização é de 1 a 60 atm., por exemplo. O peso molecular
do polímero pode ser regulado de maneira apropriada com o emprego de hi-
drogênio ou qualquer outro modificador de peso molecular conhecido adicio-
nado ao sistema de polimerização. Na copolimerização, uma olefina princi-
pal é copolimerizada com outra olefina secundária numa quantidade até 30%
10 em peso, de preferência desde 0,3 até 15% em peso da olefina principal. O
catalisador de acordo com o presente invento é utilizado para reacção de
polimerização que é efectuada contínua ou descontinuamente em condições
normais. A copolimerização pode ser efectuada numa só fase ou em duas ou
mais fases.

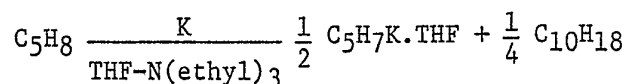
15 Efeito do invento

O catalisador do presente invento baseia-se num complexo
anião pentadieno, e permite a polimerização de olefinas.

Exemplo 1

Preparação de componente catalisador

20 Num recipiente de reacção, com a atmosfera interior substituí-
da por azoto gasoso, foi colocada uma mistura de 16,5 ml de tetraidrofufu-
rano (TIF) e 8,5 ml de trietilamina e em seguida 1,57 g de potássio metá-
lico. Aos reagentes foram adicionados, gota a gota, 9 ml de 1,3-pentadie-
no a 0°C. Os reagentes foram aquecidos até à temperatura ambiente durante
25 2 horas. Juntaram-se aos reagentes mais 10 ml de TIF. Os reagentes foram
aquecidos a 40°C até a reacção se completar. Arrefeceu-se a solução de
reacção para 0°C, para provocar a separação de cristais cor de laranja.
Os cristais foram separados por filtração e secos. O rendimento foi de
67% moles. A fórmula da reacção é a seguinte:



30 Os cristais assim obtidos foram dissolvidos em TIF, e a solu-
ção foi adicionada gota a gota à temperatura de -70°C a uma pasta de TIF
35 que contém 1,86 g de $ZrCl_4$. A pasta resultante foi aquecida lentamente

1 até à temperatura ambiente durante 24 horas. Separaram-se os sólidos por
filtração e o filtrado foi liberto de TIF por destilação para provocar a
separação dos sólidos. Os sólidos que se tinham separado foram dissolvi-
dos em tolueno que continha 5% em peso de TIF. Os materiais insolúveis
5 foram separados por filtração e o filtrado foi liberto de dissolvente por
destilação. Depois de secagem dos precipitados, obtiveram-se 0,4 g de
cristais castanho escuro (componente catalisador).

Polimerização de etileno

10 Numa autoclave de vidro com 1 litro de capacidade na qual a
atmosfera interior foi substituída por azoto gasoso, colocaram-se 50 mg
de componente catalítico obtido conforme atrás mencionado, aluminoxano
(10 miligramas-átomo como alumínio), e 250 ml de tolueno. (O aluminoxano
é um material sintetizado a partir de trimetil alumínio e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.) Na
autoclave introduziu-se gás etileno. A polimerização de etileno foi efec-
15 tuada a 50°C durante 1 hora. A actividade catalítica foi de 143g/g-Zr.
atm.hora. O polietileno resultante apresentou viscosidade-peso molecular
médio de $1,5 \times 10^6$.

Exemplo 2

20 Uma solução de tolueno que continha 0,15 g do componente ca-
talisador preparado no Exemplo 1 foi adicionada a uma pasta de tolueno
que continha 3 g de alumina que tinha sido previamente calcinada à tem-
peratura de 500°C durante 6 horas. A reacção foi realizada a 70°C duran-
te 2 horas. Os sólidos resultantes foram completamente lavados com tolu-
eno e n-hexano e secos. Os sólidos secos tinham um conteúdo de 5,6 mg de
25 zircónio por grama.

A polimerização de etileno foi efectuada da mesma maneira
que no Exemplo 1, excepto que o componente catalisador foi substituído
pelos sólidos obtidos na fase atrás mencionada. A actividade catalítica
foi de 290 g/g.Zr.Atm.hora.

30 O Depósito do primeiro pedido para o invento acima descrito,
foi efectuada no Japão em 8 de Outubro de 1987, sob o Nº 252 423/87.