

Patente nº 91.829P

- R E S U M O -

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE SUPORTE METALOCENO-
-ALUMOXANO PARA A POLIMERIZAÇÃO A ALTA PRESSÃO DE OLEFINAS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de um catalizador de suporte metaloceno-alumoxano para utilização na polimerização a alta pressão de olefinas. A invenção refere-se particularmente a utilização de gel de sílica possuindo um tamanho de partícula inferior a 10 microns contendo entre cerca de 5 a cerca de 20% em peso de água adsorvida como material de suporte de catalisador. Tem-se verificado que o gel de sílica pode ser adicionado cuidadosamente a uma solução de triálquialumínio para formar por reacção directa com o conteúdo de água adsorvido do material de suporte do catalisador de gel de sílica, o componente alumoxano do sistema catalisador. Formou-se um gel de sílica revestido com alumoxano ao qual se pode adicionar metaloceno sendo o material resultante seco até a formação de pó de fluência livre. O pó seco pode depois ser utilizado como um catalisador para polimerização a alta pressão de olefinas.

27. SET. 1989

1

descrição do objecto do invento
que

5

EXXON CHEMICAL PATENTS INC., nor-
te-americana, industrial, com
sede em 5200 Bayway Drive, Bay-
town, TX 77522, Estados Unidos
da América, pretende obter em
portugal para: "PROCESSO PARA A
PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE
SUPORTE METALOCENO-ALUMOXANO PA-
RA A POLIMERIZAÇÃO A ALTA PRES-
SÃO DE OLEFINAS".

10

15

Esta invenção descreve um catalisador com su-
porte de metaloceno-alumoxano, um método de preparação e a utiliza-
ção do mesmo na polimerização a alta pressão de olefinas. particu-
larmente, a invenção descreve um catalisador com suporte de metalo-
ceno-alumoxano derivado de um gel de sílica tendo um tamanho de par-
tícula médio inferior a 10µ e contendo cerca de 8 a 15 por cento
em peso de água absorvida. pode adicionar-se tal gel de sílica a
uma solução de triálquil-alumínio para formar, por reacção directa
com o conteúdo de água absorvido pelo material do suporte do cata-
lisador de gel de sílica, o componente alumoxano do sistema catali-
sador. pode então adicionar-se um metaloceno ao alumoxano revestido
pelo gel de sílica e o material resultante seco até se formar um
pó de livre fluência. o pó de livre fluência tendo um tamanho de
partícula inferior a 10µ, pode ser prosperamente alimentado atra-
vés da bomba de alimentação do catalisador reagentes normalmente
utilizados na polimerização de olefinas a altas pressões.

25

30

35

O estado da técnica já há muito tempo reco-
nheceu a utilidade dos sistemas catalisadores compreendendo um me-
taloceno e um alquil-alumínio na polimerização de olefinas a pres-
sões inferiores a 20 bar. Na década passada descobriram-se para a
polimerização do etileno, sistemas catalisadores compreendendo me-
talocenos tais como bis-(ciclopentadienil)-titânio ou dialquil-zir-
cónio e um componente cocatalisador de alquil-alumínio/água. por
exemplo, na patente europeia Nº. 00 35242 descobriu-se um processo
de polimerização em fase gasosa para preparar polímeros de etileno



27. SET. 1989

1 e propileno atático na presença de um sol de ciclopentadienil de
metal de transição e um alumoxano. ver também patente Americana Nº.
4.431.788 e patente Alemã Nº. 3.240.382, aqui incorporadas para re-
ferência.

5 Enquanto tais catalisadores metaloceno-alu-
moxano exibem uma alta actividade e eficiência para a polimerização
de olefinas, três factores proibinam o seu uso comercial como cata-
lisadores de polimerização olefínicos sob altas pressões e tempera-
turas.

10 1. perigo da produção do Alumoxano. prepara-
-se um alumoxano segundo uma reacção altamente rápida e exotérmica
dum alquil-alumínio com água. devido à extrema violência da reacção
o componente cocatalisador alumoxano tem sido préviamente separado
e preparado por um ou dois métodos gerais. o primeiro método, refe-
15 re-se como o "método de produção de solvente molhado", em que se a-
diciona água muito bem dividida, tal como na formação dum solvente
húmido, a uma solução de alquil-alumínio em tolueno ou outro hidro-
carboneto aromático. A produção dum alumoxano por este processo re-
quer o uso de equipamento à prova de explosão, e um controle muito
20 rigoroso das condições da reacção, no sentido de reduzir os poten-
ciais perigos de fogo e explosão. o segundo método é frequentemente
referido como o "método de sal hidratado". Neste processo, um al-
quil-alumínio reage com um sal hidratado, tal como o sulfato de co-
bre hidratado. forma-se uma pasta fluida de pentahidrato de sulfato
25 de cobre finamente dividido e tolueno, e cobre-se com gás inerte.
Adiciona-se a seguir lentamente alquil-alumínio à pasta fluida com
agitação e, a mistura reativa é mantida à temperatura ambiente du-
rante 24 a 48 horas ocorrendo uma hidrólise lenta em que se produz
o alumoxano. Embora a produção de alumoxano pelo método de sal hi-
30 dratado reduza significativamente o perigo de explosão e fogo ine-
rente ao método de produção do solvente molhado, a produção de alu-
moxano deve contudo realizar-se separadamente. o processo é também
lento e produz desperdícios perigosos que criam problemas de remo-
ção. Além disso, antes do alumoxano poder ser usado na produção dum
35 complexo catalisador activo, o reagente de sal hidratado deve ser

21. SET. 1989

1 separado do alumoxano para impedi-lo de tornar-se no complexo catalisador e desse modo contaminar qualquer polímero produzido juntamente.

2. Alto custo. devido ao perigo a produção
5 de alumoxano, o custo de alumoxano é muito alto, o que o torna menos atractivo para aplicação comercial.

3. Toxicidade do Alumoxano/Solução aromática. O metilalumoxano é mais solúvel em solvente de hidrocarbonetos aromáticos. O tolueno é o solvente mais utilizado normalmente
10 para o alumoxano. A presença de resíduos aromáticos em produtos poliméricos é uma preocupação para a saúde, o que contribui contra a aplicação comercial de soluções de alumoxano/tolueno na polimerização de olefinas.

A EP 170059 descreve um processo de polimerização no qual se utiliza componente organo-alumínio para o sistema catalisador por reacção dum suporte de sílica ou alumina contendo água na proporção de água para substância sólida de 3:1 a 1:3 com um trialkil-alumínio. Introduce-se o suporte num meio líquido agitado, adiciona-se água, e depois introduce-se o trialkil-alumínio.
20 A mistura da reacção é usada directamente para um processo de polimerização de pasta fluída.

Seria mais desejável inventar um processo económico pelo qual um catalisador de metalloceno-alumoxano útil para os processos de polimerização a altas temperaturas/ou altas
25 pressões (não em meio líquido), pudesse ser produzido economicamente com segurança. O catalisador seria preparado de modo desejável sem necessidade de se utilizar um solvente aromático e, por sua vez, pode ser prontamente preparado em solventes de hidrocarbonetos alifáticos não tóxicos tais como o isopentano, o hexano, heptano, octano e semelhantes.
30

Esta invenção descreve um complexo catalisador com suporte de metalloceno-alumoxano para a polimerização de olefinas sob altas pressões e temperaturas. O complexo utiliza como material de suporte do catalisador sílica em partículas tendo
35 um tamanho de partícula médio inferior a 10μ , uma área superfi-

27 SET 1980

1 cial compreendida entre cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ até cerca de $700 \text{ m}^2/\text{g}$, de
preferência entre $100-500 \text{ m}^2/\text{g}$ e de modo desejável entre $200-400$
 m^2/g , um volume de poro entre cerca de 3 a cerca de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ e de
5 preferência $2-1 \text{ cm}^3/\text{g}$, e uma quantidade de água absorvida entre
cerca de 5 a cerca de 20 por cento em peso, de preferência entre
cerca de 8 a cerca de 15 por cento em peso.

pode-se preparar, economicamente e com segu-
rança, o gel de sílica do catalisador com suporte de metalloceno-
-alumoxano por adição de gel de sílica não desidratada a uma solu-
10 ção agitada hidrocarbonada de triálquil-alumínio numa quantidade
suficiente de modo a fornecer uma razão molar de triálquil-alumí-
nio para água de 0,5 a 1,5, de preferência de 0,8 a 1,2; a seguir
adiciona-se a esta solução agitada um metalloceno numa quantidade
suficiente para fornecer uma proporção de alumínio para metal de
15 transição compreendida entre cerca de 1000 e 1, de preferência en-
tre cerca de 500 e 10, preferindo-se entre cerca de 100 e 20; remo-
ve-se o solvente e seca-se os sólidos até à formação de um pó de
fluência livre. A secagem pode ser obtida por aquecimento ou vácuo.

o pó de fluência livre compreende um complexo
20 catalisador de metalloceno-alumoxano adsorvido sobre a superfície
das partículas de suporte da gel de sílica. O complexo catalisador
com suporte tem uma actividade suficiente para o uso como catalisa-
dor na polimerização das olefinas a alta pressão e/ou a alta tem-
peratura.

25 descobriu-se que o complexo catalisador desta
invenção exibe uma baixa percentagem de fixação e por isso pode
ser fornecido com êxito através de uma bomba de alta pressão do
reactor sem o obstruir. Além disso, o peso molecular do produto po-
limérico desejado pode ser controlado quando o complexo catalisa-
30 dor desta invenção é utilizado para sómente controlar a temperatu-
ra no reactor.

A presente invenção está directamente dirigi-
da para um sistema catalisador com suporte para uso na polimeriza-
ção das olefinas a alta pressão e/ou alta temperatura, particular-
35 mente a polimerização de etileno até polietilenos de alto peso mo-

27 SET. 1999

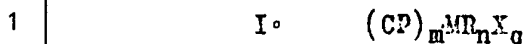
1 lecular, tais como polietileno linear de baixa densidade (LLDPE),
polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de muita baixa
densidade (VLDPE) e materiais de mais baixo peso molecular tal como
ceras de polietileno. Os polímeros assim produzidos destinam-se à
5 fabricação de artigos por extensão, moldação por injeção, termo-
moldação, moldação rotacional, e semelhantes.

O complexo catalisador activo compreende um
metalloceno e um alumoxano formados na superfície dum suporte mate-
rial de gel de sílica. Os alumoxanos são compostos oligoméricos de
10 alumínio representados pela fórmula geral $(R-Al-O)_y$ a qual se julga
ser um composto cíclico e $R(R-Al-O)_y Al R_2$ que é composto linear.
Na fórmula geral, "R" é um grupo alquilo C_1-C_{10} tal como, por exem-
plo, metilo, etilo, propilo, butilo e pentilo e "y" é um inteiro de
2 até 30 e representa o grau de oligomerização do alumoxano. De pre-
15 ferência, "R" é metilo "y" é cerca de 4 a 25 de preferência 6-25.

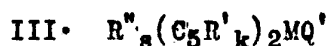
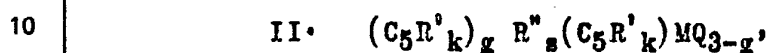
Geralmente, na preparação de alumoxanos, por
exemplo, a partir da reacção do trimetil-alumínio e água, obtém-se
uma mistura de compostos lineares e cíclicos. Geralmente, um alu-
mo-
xano tendo um grau mais alto de oligomerização produzirá, para um
20 dado metalloceno, um complexo catalisador de actividade mais alta do
que um alumoxano tendo um grau mais baixo de oligomerização. Logo,
o processo pelo qual se produz o alumoxano, por reacção directa dum
trialquil-alumínio com um gel de sílica gel não desidratada assegu-
rará a conversão da quantidade de massa de trialquil-alumínio num
25 alumoxano tendo um grau elevado de oligomerização. De acordo com
esta invenção o grau de oligomerização desejado obtém-se pela ordem
da adição dos reagentes como se descreve a seguir.

O metalloceno pode ser qualquer dos compostos
de coordenação organometálicos obtidos como um derivado ciclopenta-
30 dienilo dum metal de transição. Os metallocenos que são úteis para
prepararem um complexo catalítico activo de acordo com o processo
desta invenção são os compostos de metal de mono-, bi- e tri- ci-
clopentadienilo ou ciclopentadienilo substituídos e de preferência
compostos bi- ciclopentadienilo. Os metallocenos particularmente
35 úteis nesta invenção são representados pelas fórmulas gerais:

27 SET 1989

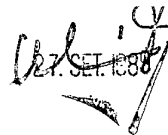


em que CP é um anel ciclopentadienilo, M é um metal de transição do grupo 4b ou 5b e de preferência um metal de transição do grupo 4b (periodic table CRS Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio 48 th edition), R é um grupo hidrocarbilo ou hidrocarboxi, tendo de 1 a 20 átomos de carbono, X é um halogéneo, e "m" é um número inteiro de 1 a 3, "n" é um número inteiro de 0 a 3, e "q" é um número inteiro de 0 a 3,



em que $(C_5R'_k)$ é um ciclopentadienilo ou ciclopentadienilo substituído, cada R' é igual ou diferente e é hidrogénio ou um radical hidrocarbilo tal como alquilo, alquenilo, arilo, alquiltarilo, ou aritalquilo contendo de 1 a 20 átomos de carbono, um radical hidrocarbilo, contendo silício ou um radical hidrocarbilo no qual 2 átomos de carbono estão ligados para formarem em conjunto um anel C_4-C_6 , R'' é um radical alquilenos C_1-C_4 , um dialquil-germânio ou silicó, ou uma alquil-fosfina ou um radical amina ligando dois anéis $(C_5R'_k)$ em ponte, Q é um radical hidrocarbilo tal como arilo, alquilo, alquenilo, alquilarilo, ou arialquilo tendo 1-20 átomos de carbono, um radical hidrocarboxi tendo 1-20 átomos de carbono ou halogéneo, podendo ser iguais ou diferentes, Q' é um radical alquilideno tendo de 1 a 20 átomos de carbono, "s" é 0 ou 1 "g" é 0, 1 ou 2; quando "g" é 0, s é 0; "k" é 4 quando "s" é 1 e "k" é 5 quando s é 0 e M é como se definiu atrás.

Exemplos de radicais hidrocarbilo são metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nomilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo fenilo, e análogos. Exemplos de radicais alquilenos são metileno, etileno, propileno, e análogos. Exemplos de átomos de halogéneo incluem cloro, bromo e iodo e destes átomos de halogéneo, o cloro é o preferido. Exemplos de radicais alquilideno são metilideno, etilideno e propilideno.



1 dos metallocenos, os mais preferidos são os zir-
conocenos, hafnocenos e titanocenos. Exemplos ilustrativos mas não
limitativos destes metallocenos que podem ser utilizados de acordo
com esta invenção são os monociclopentadienil-titanocenos tais co-
5 mo, tricloreto de ciclopentadienil-titânio, tricloreto de penta-me-
tilciclopentadienil-titânio; difenil-bis (ciclopentadienil)-titâ-
nio; o carbono representado pela fórmula $CP_2Ti=CH_2 \cdot Al(CH_3)_2Cl$ e
derivados deste reagente tais como $CP_2Ti=CH_2 \cdot Al(CH_3)_3$, $(CP_2Ti-CH_2)_2$,
 $CP_2TiCH_2CH(CH_3)CH_2$, $CP_2TiCH=CH_2CH_2$, $CP_2Ti=CH_2 \cdot AlR''_2Cl$, em que CP
10 é um radical ciclopentadienilo ou ciclopentadienilo substituído, e
 R'' é um radical alquilo, arilo, ou alquilarilo tendo de 1-18 áto-
mos de carbono; compostos substituídos de bis (CP) Ti (IV) tais co-
mo difenil ou dicloreto de bis-(indenil)-titânio, difenil-bis-(me-
tilciclopentadienil)-titânio ou dihaletos ou outros complexos di-
15 haleta; compostos de dialquilo, triaquilo, tetra-alquilo e penta-
-alquil-ciclopentadienil-titânio tais como difenil ou dicloreto de
bis-(1,2-dimetil-ciclopentadienil)-titânio, difenil ou dicloreto
de bis-(1,2-di-*etil*-ciclopentadienil) Ti ou outros complexos dihaleta-
to; silicone, fosfina, amina ou complexos de ciclopentadieno com
20 átomos de carbono ligados em ponte tais como difenil ou dicloreto
de dimetil-silil-ciclopentadienil-titânio, difenil ou dicloreto de
metileno-diciclo pentadienil-titânio e outros complexos dihaleta e
análogos.

Exemplos ilustrativos mas não limitativos de
25 zirconocenos que podem ser utilizados de acordo com esta invenção
são o tricloreto de ciclo pentadienil-zircônio, o tricloreto de pen-
tametil-ciclopentadienil-zircônio, o difenil de bis-(ciclopentadie-
nil)-zircônio, o dicloreto de bis-(ciclopentadienil)-zircônio, os
ciclopentadienos substituídos por alquilo, tais como o dimetil de
30 bis-(*etil*-ciclopentadienil)-zircônio, o dimetil de bis-(β -fenil-
-propil-ciclopentadienil)-zircônio, dimetil de bis-(metil-ciclopent-
tadienil)-zircônio, e complexos dihaletos dos compostos anteriores;
di-alquil, tri-alquil, tetra-alquil e penta-alquil ciclopentadie-
nos, tais como o dimetil de bis-(penta-metil-ciclopentadienil)-zir-
35 cônio, o dimetil de bis-(1,2-dimetil-ciclopentadienil)-zircônio, o

27 SET 1987

1 dimetil de bis(1,3-dietil-ciclopentadienil)-zircónio e complexos
dihaleto dos compostos anteriores; silicone, fósforo, complexos
de ciclopentadieno com átomos de carbono ligados em ponte tais co-
mo dimetil ou dihaleta de dimetil-sili-diciclopentadienil-zircónio,
5 o dimetil ou dihaleta de metil-fosfina-di-ciclopentadienil-zircó-
nio, e o dimetil ou dihaleta de metileno-di-ciclopentadienil-zircó-
nio, carbenos representados pela fórmula $CP_2Zr=CH_2P(C_6H_5)_2CH_3$, e de-
rivados destes compostos tais como $CP_2ZrCH_2CH(CH_3)CH_2$.

10 o dicloreto de bis-(ciclopentadienil)-háfnio, o dimetil de bis-(ciclopentadienil)-háfnio, o dicloreto de
bis-(ciclopentadienil)-vanádio e análogos são ilustrativos de ou-
tros metalocenos.

15 geralmente o uso dum metaloceno que com-
preende um bis-(ciclopentadienil)substituído-zircónio proporciona
um complexo catalisador de mais alta actividade que o titanoceno
correspondente ou o composto mono-ciclopentadienil-metal. Logo, os
compostos de bis-(ciclopentadienil-substituído)-zircónio são preferi-
dos para uso como metalocenos.

20 Antes preparava-se separadamente o compo-
nente alumoxano do complexo catalisador activo utilizado na polime-
rização de olefinas sendo então adicionado tal como um material ca-
talisador com suporte sendo então tratado com um metaloceno para
formar o complexo catalisador activo. Um processo antes utilizado
para preparar o alumoxano separadamente é aquele de contactar água
25 na forma de um solvente húmido com uma solução de triálquil-alumí-
nio num solvente orgânico apropriado tal como benzeno, tolueno ou
menos preferivelmente, um hidrocarboneto alifático. Como já foi ci-
tado antes, este processo é acompanhado de perigo de fogo e explo-
são o qual requer o uso de equipamento à prova de explosão e cuida-
30 doso controle das condições da reacção. Numa alternativa ao método
antes utilizado para a produção separada de alumoxano, contacta-se
um alquil-alumínio com um sal hidratado, tal como sulfato de cobre
hidratado. O método compreende o tratamento de uma solução diluída
de alquil-alumínio em, por exemplo, tolueno, com um sulfato de co-
35 bre penta-hidratado. Resulta uma hidrólise lenta e controlada do

22. SET. 1989

1 alquil-alumínio até alumoxano, a qual elimina substancialmente o pe-
rigo de fogo e explosão mas com a desvantagem da criação de produ-
tos residuais perigosos que devem ser eliminados e dos quais é con-
veniente o alumoxano ser separado antes da produção dum complexo
5 catalisador activo. A produção separada do componente alumoxano por
um ou outro processo é tempo gasto e é dispendiosa. Correspondente-
mente, a utilização de um alumoxano produzido separadamente aumenta
grandemente o custo de produção dum catalisador de metaloceno-alu-
moxano.

10 De acordo com a presente invenção, prepara-
-se o componente alumoxano do complexo catalisador por reacção di-
recta dum trialkil-alumínio com o material utilizado como suporte
do catalisador, nomeadamente um gel de sílica não desidratado. A
sílica útil como suporte do catalisador é aquela que tem um tamanho
15 de partícula médio inferior a 10μ , de preferência de cerca de $0,1$
a cerca de 10.0μ , de preferência ainda de cerca de 4 a cerca de 8
 μ ($1\mu = 10^{-6}m$), uma área superficial na extensão de cerca de 10 a
cerca de $700 m^2/g$, de preferência cerca de $100-500$ e de modo dese-
jável cerca de $200-400 m^2/g$, um volume de pero de cerca de 3 a cer-
20 ca de $0,5 cm^3/g$ e de preferência $2-1 cm^3/g$, e um conteúdo de água
adsorvida de cerca de 5 a cerca de 20 por cento em peso, de prefe-
rência de cerca de 8 a cerca de 15 por cento em peso. Usa-se aqui
o termo "gel de sílica não desidratado" não só para indicar que o
gel de sílica contém um nível de água que pode obter-se pela adsor-
25 ção de vapor de água pela sílica no seu processo usual de manufactu-
ração e manipulação, mas também, cloro, gel de sílica com níveis
comparáveis de adsorção de água, em que o conteúdo de água se eleva
ou baixa para o nível desejado por uma secagem adicional ou passo
de adsorção de água. daqui por diante e incluindo as reivindicações
30 a sílica tendo as propriedades acima identificadas é referido cole-
ctivamente por "gel de sílica não desidratada".

o gel de sílica não desidratada como se de-
feniu acima é adicionado terminado o tempo, cerca de alguns minutos
a uma solução agitada de trialkil-alumínio, de preferência trime-
35 til-alumínio ou trietil-alumínio, numa quantidade suficiente para

27 SET 1988

1 fornecer uma razão molar de trialquil-alumínio para água de cerca
de 0,5 a 1,5 de preferência cerca de 0,8 a 1,2. Os solventes usados
na preparação do sistema catalisador são hidrocarbonetos inertes,
em particular um hidrocarboneto que é inerte relativamente ao sis-
5 tema catalisador, tais solventes são bem conhecidos e incluem, por
exemplo, isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, ciclo-
hexano, metilciclohexano, tolueno, xileno e análogos, porém os sol-
ventes alifáticos são os preferidos. Cada grupo alquila no trial-
quil-alumínio contém de preferência, 1 a 6 átomos de carbono. Exem-
10 plos de trialquil-alumínio apropriados para utilização são o tri-
-propil-alumínio, o tri-n-butil-alumínio, o tri-isobutil-alumínio,
o tri(2-metil-pentil)-alumínio, o tri-hexil-alumínio. Trialquilo-alu-
mínio. Também apropriados, embora menos preferidos, são o tri-n-o-
ctil-alumínio e o tri-n-decil-alumínio.

15 com a adição de gel de sílica não desidrata-
da à solução de trialquil-alumínio, o conteúdo de água gel de síli-
ca reage de modo controlado com o trialquil de alumínio para produ-
zir um alumoxano que é depositado sobre a superfície das partículas
do gel de sílica. Embora a reacção do trialquil de alumínio com o
20 conteúdo de água do gel de sílica se processe relativamente depres-
sa (geralmente dentro de cerca de 5 minutos), esta não ocorre com a
rapidez explosiva que ocorre com a água livre. A reacção pode ser
conduzida com segurança num equipamento convencional de mistura sob
uma atmosfera de gás inerte.

25 depois disso, adiciona-se um metaloceno à
suspensão agitada do produto alumoxano gel de sílica numa quantida-
de suficiente para fornecer uma razão molar do alumínio para o me-
tal de transição de cerca de 1000 a 1, de preferência de cerca de
500 a 10 e ainda de preferência de cerca de 100 a 20. A mistura é
30 agitada durante cerca de 30 minutos a uma hora à temperatura am-
biente ou temperatura elevada de cerca de 75°C para permitir ao me-
taloceno completar a reacção de complexação com o alumoxano adsor-
vido.

35 seguindo a adição do metaloceno ao alumoxano
adsorvido nos sólidos de gel de sílica, o solvente é removido por

1 filtração ou evaporação, e os sólidos residuais são secos até se ob-
ter um pó de livre fluência. A secagem pode ser efectuada por quais-
quer meios conhecidos da técnica. O pó de fluência livre compreende
um complexo de catalisador metaloceno-alumoxano com suporte de gel
5 de sílica. O tamanho médio da partícula do pó de fluência livre é
inferior a 10μ . A composição seca exhibe um alto nível de activida-
de catalítica útil para as polimerizações de olefinas a alta pres-
são e/ou alta temperatura.

A ordem de adição entre o gel de sílica não
10 desidratada e o trialquil de alumínio é importante, relativamente
à actividade do catalisador com suporte que resulta após a adição
do metaloceno. Uma composição de catalisador com suporte de fraca
actividade resulta quando um trialquil de alumínio é adicionado a
uma suspensão de solvente agitada de gel de sílica não desidratado.
15 descobriu-se que para preparar uma composição de catalisador com
suporte de aceitável ou alta actividade, a ordem de mistura deve
ser a que o gel de sílica não desidratado é adicionado a uma solu-
ção agitada de trialquil de alumínio. Crê-se que esta ordem de mis-
tura força o trialquil de alumínio a submeter-se a uma reacção no
20 contexto dum excesso transitório localizado de trialquil de alumí-
nio, comparado com uma deficiência transitória localizada da água.
Sob uma condição de mistura na qual se adiciona lentamente gel de
sílica não desidratada uma solução de trialquil de alumínio, o con-
teúdo de massa do trialquil de alumínio converte-se num alumoxano
25 com um grau de oligomerização de cerca de 6-25 (4-6-25). A produção
de um alumoxano com este grau de oligomerização resulta num comple-
xo catalisador metaloceno-alumoxano final de útil ou alta activida-
de. A ordem inversa de misturar, que é a adição dum trialquil de
alumínio a uma suspensão de solvente agitada de gel de sílica não
30 desidratada produz um catalisador que tem um grau pequeno de activi-
dade catalítica.

Em adição à importância da ordem conveniente
de misturar na realização dum catalisador com suporte de activida-
de útil, tem-se também observado que o conteúdo de água do gel de
35 sílica não desidratado influencia a actividade final do catalisador.

27. SET. 1989

1 Logo o gel de sílica não desidratado terá um conteúdo de água adsor-
vida de cerca de 5 a 20 por cento em peso, de preferência o conteú-
do será de cerca de 8 a 15 por cento em peso. Observa-se geralmente
a actividade catalítica máxima para um dado componente metaloceno
5 quando o conteúdo de água adsorvida do gel de sílica não desidrata-
do usado como suporte é de cerca de 8,0 a 15,0 por cento em peso.

Além disso, o que influencia o grau de acti-
vidade atingido no final do complexo catalisador com suporte é a ra-
zão molar do trialquil de alumínio para o conteúdo de água adsorvi-
da do gel de sílica não desidratado. As quantidades de trialquil
alumínio utilizadas serão, em comparação com a quantidade de gel de
sílica do conteúdo de água adsorvida especificado, seleccionadas pa-
ra fornecer uma razão molar de trialquil de alumínio para a água
de cerca de 0,5 a 1,5, de preferência de cerca de 0,8 a 1,2. Obser-
15 vou-se que para um dado metaloceno observa-se geralmente uma acti-
vidade catalítica máxima na razão molar trialquil de alumínio para
a água da ordem de cerca de 0,8 a 1,2, dependendo do trialquil de
alumínio particular seleccionado para uso.

também influenciando o custo de produção e
20 o nível de actividade catalítica obtidos no final do complexo cata-
lisador com suporte está a razão molar do alumínio para o metal de
transição do componente metaloceno. A quantidade de metaloceno adi-
cionada ao alumoxano adsorvido pelos sólidos de gel de sílica é se-
leccionada para fornecer uma razão molar do alumínio para o metal
25 de transição de cerca de 1000 para 1, de preferência de cerca de
500 a 10, e ainda de preferência de cerca de 100 a 20. Do ponto de
vista de considerações económicas é desejável operar com razões mo-
lares inferiores de alumínio para metal de transição com vista a
minimizar o custo da produção do catalisador. O processo desta in-
venção é um que forneceu a conversão máxima do componente de trial-
30 quil de alumínio para a forma mais eficaz de alumoxano, logo, per-
mite a produção segura dum catalisador com suporte de metaloceno-
-alumoxano de actividade útil, com pequenas quantidades do compo-
nente dispendioso de trialquil de alumínio.

35 por selecção apropriada do tipo e quantida-

1 des relativas do metaloceno e do precursor cocatalisador de trial-
quil de alumínio, pode-se atingir pelo presente método a actividade
particular do complexo catalisador desejada para qualquer aplicação
por exemplo, concentrações mais altas de alumoxano no sistema cata-
5 lisador geralmente resulta em produtos poliméricos de mais alto pe-
so molecular. por isto, quando se deseja produzir um polímero de
alto peso molecular utiliza-se uma concentração mais alta de trial-
quil de alumínio, e relativa ao metaloceno, então quando se deseja
produzir um material de mais baixo peso molecular. para a maior
10 parte das aplicações a razão do alumínio no alquil-alumínio para o
metal total no metaloceno pode ser na ordem de cerca de 500 a 10,
de preferência cerca de 100 a 20.

Na polimerização de olefinas, o hidrogénio
é muitas vezes utilizado na condição de controlar o peso molecular
15 desejado do produto polimérico final. infelizmente, o hidrogénio
tem um efeito destrutivo no revestimento de carbono das paredes
dos reactores usados na polimerização a alta pressão ou a alta tem-
peratura. descobriu-se que o peso molecular do produto polimérico
desejado pode ser controlado com o complexo catalisador desta in-
20 venção por controle da temperatura no reactor. em particular, exis-
te uma afinidade linear directa entre o peso molecular do polímero
obtido a partir do complexo catalisador desta invenção e a tempera-
tura do reactor. o peso molecular do polímero diminui com um aumen-
to na temperatura do reactor.

25 pode-se também controlar o peso molecular
do produto polimérico pela selecção criteriosa dos substituintes
no anel ciclopentadienilo e da utilização de ligantes para o meta-
loceno. Além disso, pode-se controlar o conteúdo de co-monomero
por selecção criteriosa do metaloceno. Logo, pela selecção dos com-
30 ponentes do catalisador é possível talhar um produto polimérico re-
lativamente ao peso molecular e densidade.

Adiciona-se a um solvente inerte, por exem-
plo, solventes hidrocarbonetos tais como hexano ou heptano, um pó
seco de livre fluência, antes da alimentação do catalisador na bom-
35 ba de alimentação do reactor, de forma a formar uma pasta fluída.

CEL 1997

1 como foi dito atrás, é essencial que a razão de ajustamento do ca-
talisador na pasta fluída de hidrocarboneto seja muito lenta rela-
tivamente à razão do fluxo através das linhas de alimentação do
reactor de alta pressão desde que uma razão de ajustamento elevada
5 ponha termo à alimentação irregular. O complexo catalisador desta
invenção, de tamanho de partícula pequeno elimina todas as preocu-
pações relativas ao ajustamento e dá origem a uma suspensão está-
vel de catalisador.

10 Os polímeros preparados com o complexo
catalisador e pelo método desta invenção são homopolímeros de eti-
leno e copolímeros de etileno com alfa-olefinas superiores tendo
cerca de 3 a 18 átomos de carbono e de preferência 4 a 8 átomos de
carbono. Exemplos de alfa-olefinas superiores são o buteno-1, o he-
xeno-1, e o octeno-1. Também se podem preparar elástomeros por co-
15 polimerização de etileno e dienos, de preferência aqueles que têm
acima de 10 átomos de carbono. Conduz-se normalmente a polimeriza-
ção sob temperaturas de cerca de 100°C a 300°C e pressões de cerca
de 10.000 a 30.000 psig.

Exemplo 1

20 Utilizou-se gel de sílica não desidratado
de acordo com o processo desta invenção para preparar um complexo
catalisador de dicloneto de bis-(n-butil-ciclopentadienil)-zircó-
nio ($[n\text{ Bu CP}]_2\text{ZrCl}_2$ 6-metil-alumoxano, com suporte de gel de síli-
ca, como segue:

25 Encheram-se 3 frascos de 1 litro com gar-
galo equipados com uma barra magnética móvel, com 200 ml de hepta-
no seco e desgaseificado.

30 A seguir, encheu-se o frasco com cento e
trinta (130) mililitros de trimetil-alumínio (solução de heptano
(1,6 M). Depois adicionou-se lentamente ao frasco 55 g de gel de
sílica não desidratada (Davison Syloid 221 com o tamanho de partí-
cula médio de 6,5 μ) que contém 7,2 por cento em peso de água, atra-
vés dum vaso de adição de sólidos. Deixou-se a mistura resultante
reagir com agitação à temperatura da sala durante uma hora. Depois
35 injectou-se no frasco 1,25 g de dicloreto de bis-(n-butil-ciclopent-

1 tadienil-zircônio ($[n Bu CP]_2 Zr Cl_2$) dissolvido em 120 ml de he-
ptano, e deixou-se a mistura resultante reagir à temperatura am-
biente com agitação, durante 30 minutos. removeu-se a seguir o sol-
5 vente volátil por purga de azoto enquanto se aqueceu o frasco, a
uma temperatura de secagem de 75°C, num banho de óleo até o conteú-
do do frasco ficar sólido. secou-se depois a mistura até se obter
um pó de fluência livre por secagem no vácuo à temperatura ambien-
te.

Exemplo 2

10 seguiu-se o processo do exemplo 1 com a ex-
cepção de que se adicionou 52 g de gel de sílica não desidratado
(davison syloid 221 com um tamanho de partícula médio de 6,5 μ).

Exemplo 3

15 seguiu-se o processo do exemplo 1 com a ex-
cepção de que se adicionou 54 g de gel de sílica não desidratado
do (davison syloid 221 com um tamanho de partícula médio de 6,5 μ).

Exemplo 4

20 seguiu-se o processo do exemplo 1 com a ex-
cepção de que se encheu o frasco com cento e trinta (130) milili-
tros de solução de trietil-alumínio/heptano (1,54 M) e a temperatu-
ra de secagem foi de 55°C.

Exemplo 5

25 seguiu-se o processo do exemplo 4 com a ex-
cepção de que se adicionou 57 g de gel de sílica desidratada (da-
vison syloid 221 com tamanho de partícula médio de 6,5 μ).

Exemplo 6

 seguiu-se o processo do exemplo 5 com a ex-
cepção de que a temperatura de secagem foi de 80°C.

Teste Catalisador A

30 determinou-se a actividade dos pós catalisa-
dores dos exemplos 1 ao 6 à temperatura ambiente e pressão de gás
etileno de 5 psig pelo seguinte processo. Limpou-se um frasco de
150 mililitros previamente, aqueceu-se a 130°C durante 6 horas, es-
friou-se à temperatura até à temperatura ambiente e esguichou-se
35 com azoto durante 10 minutos. proveu-se o frasco com uma barra na-

27 SET 1980

1 gnética móvel e introduziu-se no frasco 2,5 gramas da composição
catalisadora. A temperatura ambiente forneceu-se gás etileno do
frasco e deixou-se que a polimerização do etileno continuasse du-
rante 30 minutos. O rendimento do polietileno obtido com cada com-
5 posição catalisadora é relatado na Tabela I.

TABELA I
RESULTADO DO TESTE CATALÍTICO

	<u>catalisador</u>	<u>pressão</u> <u>(psig)</u>	<u>quantidade de</u> <u>polietileno</u> <u>formado, %</u>
10	Exemplo		
	1	0	2.2
	2	0	2.1
	3	0	2.0
	3	5	3.3
	4	5	1.5
	5	5	1.6
15	6	5	1.0

Exemplo 7

seguiu-se o processo do Exemplo 4 com a
excepção de que se adicionou 50 g de gel de sílica não desidratado
20 (Crosfield Chemical HP-34 com o tamanho de partícula médio de 4,0 μ)
que contém 8,1 por cento em peso de água e 1,25 g de $[\eta\text{-Bu CP}]_2$
ZR Cl_2 dissolvido em 120 ml de heptano que reagiu com 5 ml de solu-
ção de trimetil-alumínio/heptano (1,6 M), antes de ter sido adicio-
nado ao frasco.

25 Teste Catalítico B

determinou-se a actividade do catalisador
do Exemplo 7 num vaso de reacção de autoclave em aço de 1000 ml, o
qual se equipou para realizar polimerização contínua a uma pressão
até 36,000 psi e a temperatura até 300°C. completou-se o sistema de
30 reacção com um termo-par e um transdutor de pressão para medir a
temperatura e a pressão continuamente, e com meios para fornecer
continuamente o etileno, hidrogénio e 1-butenos sob pressão e puri-
ficados. Equipamento para introduzir continuamente um fluxo medido
da solução catalítica e equipamento para rapidamente arejar e es-
35 friar a reacção e para colher o produto polímero fazem parte também

Ad 14
21 SET 1988

1 do sistema da reacção. Neste exemplo, realizou-se a polimerização
com uma razão molar de etileno para 1-buteno de 1,8 sem a adição
dum solvente. Neste exemplo equilibróu-se a temperatura do reactor
limpo contendo etileno 1 1-buteno à temperatura de reacção deseja-
5 da de 180°C. preparou-se a solução catalítica por mistura de 102 g
de catalisador sólido com 5,0 litros de solvente de heptano e 0,5
litros de 2% em peso de metil-alumoxano em solução de tolueno. For-
neceu-se continuamente esta solução catalítica com uma bomba de al-
ta pressão para dentro do reactor numa razão de 540 ml/hora que o-
10 riginou a temperatura de 180°C no reactor. Durante este tempo, o
etileno e o 1-buteno foram submetidos a pressão dentro da autocla-
ve num total de pressão de 19,000 psi e numa velocidade do fluxo
da massa de 36,2 kg/hora. Agitou-se o conteúdo do reactor a 1000
rpm. O rendimento do produto polimérico foi de 3,2 kg/hora dum co-
15 polímero de etileno-1-buteno com um peso molecular médio de 46,900
uma polidispersividade de 2,3 e uma densidade de 0,9190 g/ml.

O depósito do primeiro pedido para o inven-
to acima descrito, foi efectuado nos Estados Unidos da América, a
28 de Setembro de 1988 sob o N.º. 250.293.

REIVINDICAÇÕES

1a- processo para a preparação de um complexo de
catalisador com suporte metaloceno-alumoxano para a polimerização
25 de olefinas a alta pressão caracterizado por:

- a) se adicionar um gel de sílica não desidratado que possui um ta-
manho de partícula inferior a 10 μ a uma solução agitada de um
trialquilalumínio numa quantidade suficiente para proporcionar
uma razão molar de trialquil alumínio-água compreendida entre
30 0,5 e 1,5 deixando a mistura reagir;
b) se adicionar um metaloceno à mistura reagida;
c) se remover o solvente; e
d) se secar os sólidos para formar um pó de fluencia livre.

2a- processo de acordo com a reivindicação 1, ca-
35 racterizado por o gel de sílica não desidratado possuir um conteú-

27. SET. 1989

1 do de água compreendido entre 5 e 20% em peso, de preferência entre
8 e 15% em peso.

3a.- processo de acordo com a reivindicação 1
ou 2, caracterizado por a razão molar de alumínio para o metal de
5 transição no metaloceno estar compreendida entre 1000:1 e 1:1.

4a.- processo de acordo com quaisquer reivin-
dicações anteriores, caracterizado por o gel de sílica não desidra-
tado possuir um conteúdo de água compreendido entre 5 e 20% em pe-
so e a razão molar de trietil alumínio para água estar compreen-
10 dida entre 0,8 e 1,2.

5a.- processo de acordo com quaisquer reivindi-
cações anteriores caracterizado por a razão molar de alumínio para
o metal de transição no metaloceno estar compreendida entre 500:1
e 10:1 de preferência entre 100:1 e 20:1.

6a.- processo de acordo com quaisquer reivindi-
cações anteriores, caracterizado por o trietil alumínio ser tri-
metil alumínio ou trietil alumínio.

7a.- processo de acordo com quaisquer reivindi-
cações anteriores, caracterizado por o gel de sílica não desidrata-
do possuir uma área superficial compreendida entre 200 e 400 m²/g
e um volume de poros comoreendido entre 1 e 2 cm³/g.

8a.- processo de acordo com quaisquer reivindi-
cações anteriores, caracterizado por o metaloceno ser seleccionado
do grupo que consiste em:

25 a) $(CP)_m M R_n X_q$ em que C_p é um anel de ciclopentadienilo, M é um me-
tal de transição do grupo 4b ou 5b, R é um grupo hidrocarbilo
ou hidrocarboxi possuindo entre 1 e 20 átomos de carbono, X é
um halogéneo e m é um número inteiro compreendido entre 1 e 3,
 n é um número inteiro compreendido entre 0 e 3 e q é um número
30 inteiro compreendido entre 0 e 3;

b) $(C_5R'_k)_g R''_s (C_5R'_k) M Q_{3-g}$; e

c) $R''_s (C_5R'_k)_2 M Q'$ em que $(C_5R'_k)$ é um grupo ciclopentadienilo ou
ciclopentadienilo substituído, cada R' é igual ou diferente e
é hidrogénio ou um radical hidrocarbilo contendo entre 1 e 20
35 átomos de carbono, um radical hidrocarbilo contendo silício ou

1 um radical hidrocarbilo em que dois átomos de carbono estão li-
gados para formar em conjunto um anel C_4-C_6 , R'' é um radical al-
quilenos, um dialquil germânio ou silício ou um radical alquil-
fosfina ou amina ligando-se em ponte dois anéis ($C_5R'_k$), Q é um
5 radical hidrocarbilo possuindo entre 1-20 átomos de carbono, ra-
dical hidrocarboxi possuindo entre 1-20 átomos de carbono ou ha-
logéneo que podem ser iguais ou diferentes, Q' é um radical al-
quilideno possuindo entre 1 e 20 átomos de carbono, s é 0 ou 1,
g é 0, 1 ou 2; quando g é 0, s é 0; k é 4 quando s é 1 e k é 5
10 quando s é 0 e M é como se definiu atrás.

9.- processo de acordo com quaisquer rei-
vindicações anteriores, caracterizado por o metaloceno ser zircono-
ceno, hafnoceno e titanoceno.

10.- processo de acordo com as reivindica-
15 ções 8 ou 9, caracterizado por o zirconoceno ser seleccionado do
grupo que consiste em tricloreto de ciclopentadienil zircónio; tri-
cloreto de pentametilciclopentadienil zircónio; difenil bis (ciclo-
pentadienil) zircónio; dicloreto de bis(ciclopentadienil)zircónio;
alquil ciclopentadienos substituídos e os seus complexos de di-ha-
20 leto; dialquil. trialquil, tetra-alquil e penta-alquil ciclopenta-
dienes e os complexos de di-haleto; e silício, fósforo e complexos
de ciclo-pentadieno com átomos de carbono ligados em ponte.

Lisboa, 27. SET. 1989

por EXXON CHEMICAL PATENTS INC.

O AGENTE OFICIAL

VASCO MARQUES LEITE

Agente Oficial

da Propriedade Industrial

Cartório - Arco da Conceição, 3, 1.º-1100 LISBOA