



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

(11) PI 0110413-6 B1



* B R P I O 1 1 0 4 1 3 B 1 *

(22) Data de Depósito: 27/04/2001

(45) Data da Concessão: 01/09/2015
(RPI 2330)

(54) Título: Processo para produzir uma primeira composição de catalisador

(51) Int.Cl.: C07F7/18

(30) Prioridade Unionista: 28/04/2000 US 09/561,306

(73) Titular(es): Chevron Phillips Chemical Company LP, Conoco Inc., ConocoPhillips Company, Philips Petroleum Company

(72) Inventor(es): Anthony P. Eaton, Elizabeth A. Benham, Gil R. Hawley, Joel L. Martin, Martha J. Tanner, Max P. McDaniel, Michael D. Jensen, Tony R. Crain

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PRODUZIR UMA PRIMEIRA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR**".

5 Esta invenção refere-se ao campo de composições de catalisador de polimerização.

Catalisadores de polimerização de metaloceno à base de zircônio, tal como, dicloreto de bis(ciclopentadienil)zircônio, são bem conhecidos e comumente usados como catalisadores de polimerização de etileno quando combinados com ativadores, tal como, por exemplo, metilaluminoxano (MAO). Uma descrição de tais catalisadores pode ser encontrada, por exemplo, em *Angew. Chem.* 88, 689, 1976, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 463 e Patente U.S. 5.342.800. Metalocenos à base de zircônio podem ser bastante ativos, mas infelizmente, esses metalocenos também produzem uma distribuição de peso molecular bastantes estreita.

15 Para muitas aplicações de grau de extrusão, tal como película, tubo e moldagem por sopro, os polímeros tendo distribuições de peso molecular ampla são preferidos. Especialmente preferidos são os chamados polímeros de "distribuição bimodal" por causa da resistência superior oferecida à parte de resina fabricada final. Vide, por exemplo, Patente U.S. 5.306.775 e Patente U.S. 5.319.029. A resistência superior pode resultar da concentração de ramificação de cadeia curta na porção de peso molecular alto da distribuição de peso molecular. Cadeias extremamente longas e altamente ramificadas podem ser mais eficazes como moléculas de ligação entre as fases cristalinas. As moléculas de ligação podem oferecer resistência a impacto e resistência à quebra por estresse ambiental maiores a polímeros bimodais.

30 Para produzir tais polímeros bimodais a partir de catalisadores de metaloceno, é necessário combinar dois metalocenos. Um primeiro metaloceno é utilizado para produzir um polímero de baixo peso molecular não tendo nenhuma ramificação. Metalocenos à base de zircônio podem funcionar bem em tal papel. Um segundo metaloceno é utilizado para produzir o polímero de alto peso molecular, e este segundo metaloceno deve também

incorporar simultaneamente comonômeros, tal como hexeno, muito bem. Dessa maneira, as cadeias mais longas contêm a maior parte das ramificações, o que é ideal para a produção de polímeros bimodais.

Infelizmente, as necessidades do segundo metaloceno têm sido
5 difíceis de satisfazer. Dos metalocenos à base de zircônio anteriormente descritos, poucos geram polímero de peso molecular muito alto. Desses poucos, atividade e estabilidade são muito pobres, e incorporação de comonômero não é de efeito. Uma segunda classe de catalisadores de metaloceno, chamados metalocenos à base de titânio intercalado pela metade, realmente produz polímero de peso molecular muito alto, e alguns ainda incorporam hexeno muito bem. Vide *Organometallics*, 1966, 15, 693-703 e *Macromolecules*, 1998, 31, 7588-7597. Metalocenos à base de titânio intercalado pela metade têm um titânio ligado a um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila. No entanto, esses compostos não são apontados pela sua alta
10 atividade.
15

Há a necessidade na indústria de polímero de um catalisador de metaloceno ou catalisador organometálico que produza polímero de alto peso molecular, tenha uma alta atividade e incorpore comonômeros eficientemente que possam ser usados sozinhos ou em combinação com outros
20 metalocenos.

É desejável prover um primeiro composto organometálico capaz de produzir polímeros de alto peso molecular.

É também desejável prover um processo para a produção de uma primeira composição de catalisador. O processo compreende contatar
25 pelo menos um primeiro composto organometálico e pelo menos um ativador.

É desejável também prover a primeira composição de catalisador.

É ainda desejável prover um processo de polimerização. O processo compreende contato da primeira composição de catalisador com uma
30 ou mais alfa olefinas em uma zona de polimerização sob condições de polimerização para produzir polímero de alto peso molecular.

É desejável também prover o polímero de alto peso molecular.

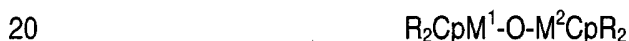
É também desejável prover um processo para a produção de uma segunda composição de catalisador capaz de produzir polímeros bimodais. O processo compreende contato do primeiro composto organometálico, pelo menos um ativador, e pelo menos um segundo composto organometálico.

É desejável também prover uma segunda composição de catalisador capaz de produzir polímeros bimodais.

É ainda desejável prover um processo para a produção de polímeros bimodais. O processo compreende contato da segunda composição de catalisador com uma ou mais alfa olefinas em uma zona de polimerização sob condições de polimerização para produzir os polímeros bimodais.

É desejável também prover o polímero bimodal.

De acordo com uma modalidade desta invenção, um processo para produzir uma primeira composição de catalisador é provido. O processo compreende contato de pelo menos um primeiro composto organometálico e pelo menos um ativador para produzir a primeira composição de catalisador; em que o primeiro composto organometálico é representado pela fórmula



em que M^1 é selecionado do grupo consistindo em titânio, zircônio e háfnio;

em que M^2 é selecionado do grupo consistindo em um metal de transição, um metal lantanídeo, um metal actinídeo, um metal do Grupo IIIB, um metal do Grupo IVB, um metal do Grupo VB e um metal do Grupo VIB;

em que Cp é independentemente selecionado do grupo consistindo em ciclopentadienilas, indenilas, fluorenilas, ciclopentadienilas substituídas, indenilas substituídas e fluorenilas substituídas;

em que os substituintes nas ciclopentadienilas substituídas, indenilas substituídas e fluorenilas substituídas de Cp são selecionados do grupo consistindo em grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinações de grupos alifáticos e cíclicos, grupos silila, grupos haleto de alquila, haletos,

grupos organometálicos, grupos fosforosos, grupos nitrogênio, silício, fósforos, boro, germânio e hidrogênio;

em que R é independentemente selecionado do grupo consistindo em haletos, grupos alifáticos, grupos alifáticos substituídos, grupos cíclicos, grupos cíclicos substituídos, combinações de grupos alifáticos e grupos cíclicos, combinações de grupos alifáticos substituídas e grupos cíclicos, combinações de grupos alifáticos e grupos cíclicos substituídos, combinações de grupos alifáticos substituídos e grupos cíclicos substituídos, grupos amido, grupos amido substituídos, grupos fosfido, grupos fosfido substituídos, grupos alquilóxido, grupos alquilóxido substituídos, grupos arilóxido, grupos arilóxido substituídos, grupos organometálicos e grupos organometálicos substituídos; e

em que o ativador é selecionado do grupo consistindo em aluminóxanos, flúor-organo boratos e componentes óxidos sólidos tratados em combinação com pelo menos um composto organoalumínio.

Em uma outra modalidade desta invenção, um processo para produzir uma segunda composição de catalisador para produção de polímeros bimodais é provido. O processo compreende contato de pelo menos um primeiro composto organometálico, pelo menos um ativador e pelo menos um segundo composto organometálico para produzir a segunda composição de catalisador;

em que o segundo composto organometálico é representado pela fórmula $(CR_5R_6)_2ZrX_2$;

em que R é igual ou diferente e é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio e um grupo hidrocarbila tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono;

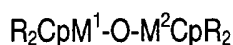
em que o grupo hidrocarbila é selecionado do grupo consistindo em uma alquila linear ou ramificada, uma arila substituída ou não-substituída e uma alquilarila; e

em que X é igual ou diferente e é independentemente selecionado do grupo consistindo em um haleto, uma alquila, uma alquilarila tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono e um triflato.

Breve Descrição do Desenho

A Figura 1 é um gráfico mostrando a distribuição de peso molecular do polímero (MWD). A fração de peso normalizado por incremento de $\log M$ [$dW/d(\log M)$] é posta em gráfico como uma função do peso molecular (M) em gramas por mol (g/mol), posta em gráfico em uma escala logarítmica (log).

Em uma primeira modalidade desta invenção, um processo para produzir uma primeira composição de catalisador é provido. O processo compreende contato de pelo menos um composto organometálico e pelo menos um ativador. O primeiro composto organometálico é representado pela fórmula:



Nesta fórmula, M^1 é selecionado do grupo consistindo em titânio, zircônio e háfnio. Atualmente, é preferido quando M^1 é titânio. M^2 é selecionado do grupo consistindo em um metal de transição, um lantanídeo, um actínídeo, um metal do Grupo IIIB, um metal do Grupo IVB, um metal do Grupo VB e um metal do Grupo VIB. De preferência, M^2 é titânio.

Nesta fórmula, Cp é independentemente selecionado do grupo consistindo em ciclopentadienilas, indenilas, fluorenilas, ciclopentadienilas substituídas, indenilas substituídas tal como, por exemplo, tetraidroindenilas e fluorenilas substituídas, tal como, por exemplo, octaidrofluorenilas.

Os substituintes nas ciclopentadienilas substituídas, indenilas substituídas e fluorenilas substituídas de Cp são selecionados do grupo consistindo em grupos alifáticos, grupos cíclicos, combinações de grupos alifáticos e cíclicos, grupos silila, grupos haleto alquila, haletos, grupos organometálicos, grupos fosforosos, grupos nitrogênio, silício, fósforo, boro, germânio e hidrogênio, contanto que esses grupos não afetem substancialmente, e adversamente, a atividade de polimerização do primeiro composto organometálico.

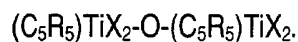
Os exemplos adequados de grupos alifáticos são hidrocarbilas, tal como, por exemplo, parafinas e olefinas. Os exemplos adequados de grupos cíclicos são cicloparafinas, cicloolefinas, cicloacetilenos e arenos. Os

grupos silila substituídos incluem, mas não estão limitados a, grupos alquilsilila em que cada grupo alquila contém de 1 a cerca de 12 átomos de carbono, grupos arilsilila e grupos arilalquilsilila. Os grupos haleto de alquila adequados têm grupos alquila com 1 a cerca de 12 átomos de carbono. Os grupos organometálicos adequados incluem, mas não estão limitados a, derivados de silila substituídas, grupos estanho substituídos, grupos germânio substituídos e grupos boro substituídos.

Os exemplos adequados de tais substituintes são metila, etila, propila, butila, terc-butila, isobutila, amila, isoamila, hexila, cicloexila, heptila, octila, nonila, decila, dodecila, 2-etilexila, pentenila, butenila, fenila, cloro, bromo, iodo, trimetilsilila e feniloctilsilila.

Nesta fórmula, R é independentemente selecionado do grupo consistindo em haletos, grupos alifáticos, grupos alifáticos substituídos, grupos cíclicos, grupos cíclicos substituídos, combinações de grupos alifáticos e grupos cíclicos, combinações de grupos alifáticos substituídos e grupos cíclicos, combinações de grupos alifáticos e grupos cíclicos substituídos, combinações de grupos alifáticos substituídos e grupos cíclicos substituídos, grupos amido, grupos amido substituídos, grupos fosfido, grupos fosfido substituídos, grupos alquilóxido, grupos alquilóxido substituídos, grupo arilóxido, grupos arilóxido substituídos, grupos organometálicos e grupos organometálicos substituídos.

De preferência, o primeiro composto organometálico pode ser representado pela fórmula que segue:



Nesta fórmula, cada R é igual ou diferente e é independentemente selecionado do grupo consistindo em hidrogênio e um grupo hidrocarbila tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. O grupo hidrocarbila é selecionado do grupo consistindo em alquila linear ou ramificada, uma arila substituída ou não-substituída e uma alquilarila. X é igual ou diferente e é independentemente selecionado do grupo consistindo em um haleto, uma alquila, uma alquilarila tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono e um triflato. Os primeiros compostos organometálicos adequados incluem, por

exemplo, $[(C_5H_4CH_3)TiCl_2]_2O$, $[(C_5H_4CH_2C_6H_5)TiF_2]_2O$, $[(C_5H_3CH_3C_2H_5)TiBr_2]O$ e $[(C_5H_5)TiCl_2]_2O$. Combinações desses primeiros compostos organometálicos também podem ser usadas.

O ativador é selecionado do grupo consistindo em aluminóxanos, flúor-organo boratos e pelo menos um componente óxido sólido tratado em combinação com pelo menos um composto organoalumínio.

Aluminóxanos, também referidos como óxidos poli(hidrocarbila de alumínio), são bem conhecidos na técnica e são geralmente preparados através da reação de um composto hidrocarbila-alumínio com água. Tais técnicas de preparação são descritas nas Patentes U.S. N^{os} 3.242.099 e 4.808.561. Os aluminóxanos atualmente preferidos são preparados a partir de trimetilalumínio e trietilalumínio e são algumas vezes referidos como óxido de poli(metil alumínio) e óxido de poli(etil alumínio), respectivamente. Está também dentro do escopo da invenção usar um aluminóxano em combinação com um triálquilalumínio, tal como descrito na Patente U.S. N^o 4.794.096.

Em geral, qualquer quantidade de aluminóxano capaz de ativar o primeiro composto organometálico é utilizada nesta invenção. De preferência, a razão molar do alumínio no aluminóxano para o metal de transição no metaloceno está em uma faixa de cerca de 1:1 a cerca de 100.000:1, e com mais preferência, 5:1 a 15.000:1. Em geral, a quantidade de aluminóxano adicionada à zona de polimerização é uma quantidade dentro de uma faixa de cerca de 0,01 mg/L a cerca de 1000 mg/L, de preferência cerca de 0,1 mg/L a cerca de 100 mg/L. Com mais preferência, a quantidade de aluminóxano adicionada é uma quantidade dentro de uma faixa de 1 a 50 mg/L a fim de maximizar a produtividade e atividade do catalisador.

Compostos flúor-organo borato podem ser também usados para ativar e formar a primeira composição de catalisador. Qualquer composto flúor-organo borato conhecido na técnica que possa ser capaz de ativar um composto organometálico pode ser utilizado. Exemplos de tais compostos flúor-organo borato incluem, mas não estão limitados a, boratos de arila fluorados, tal como tetrakis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetra-

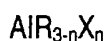
cis(pentafluorfenil)borato de trifenilcarbênio, tetrakis-(pentafluorfenil)-borato de lítio tris(pentafluorfenil)boro, tetrakis[3,5-bis(trifluormetil)fenil]borato de N,N-dimetilanilínio, tetrakis[3,5-bis(trifluormetil)fenil]borato de trifenilcarbênio e suas misturas. Embora não pretendendo ser limitado pela teoria, esses
 5 exemplos de compostos de flúor-organo borato e flúor-organo borato relacionados são imaginados formar ânions de "coordenação fraca" quando combinados com compostos organometálicos conforme descrito na Patente U.S. 5.919.983.

Em geral, qualquer quantidade de composto flúor-organo borato
 10 capaz de ativar o composto organometálico é utilizada nesta invenção. De preferência, a quantidade de composto flúor-organo borato está em uma faixa de a partir de cerca de 0,5 mol a cerca de 10 moles de composto flúor-organo borato por mol de composto organometálico. Com mais preferência, a quantidade de composto flúor-organo borato está em uma faixa de a partir
 15 de 0,8 mol a 5 moles de composto flúor-organo borato por mol de composto organometálico.

Os compostos aluminoxano e flúor-organo borato podem ser apoiados ou não-apoiados. Se apoiados, geralmente o apoio é um óxido inorgânico, tal como sílica, um aluminato ou suas combinações. O uso de
 20 um ativador apoiado pode resultar em uma composição de catalisador heterogênea, e um ativador não-apoiado pode resultar em uma composição de catalisador homogênea.

De preferência, o ativador é um componente óxido sólido tratado usado em combinação com um composto organoalumínio. O componente
 25 óxido sólido tratado é um componente óxido sólido de haleto ou um componente óxido sólido contendo metal, de haleto. O componente de óxido sólido de haleto compreende um halogênio e um componente óxido sólido. O componente óxido sólido contendo metal de haleto, compreende um halogênio, um metal e um componente óxido sólido.

30 O composto organoalumínio pode ser representado pela fórmula que segue:



Nesta fórmula, R é igual ou diferente e é selecionado do grupo consistindo em hidreto e um grupo hidrocarbila tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. O grupo hidrocarbila é selecionado do grupo consistindo em alquila linear ou ramificada, uma arila ou alquilarila substituída ou não-substituída. X é selecionado do grupo consistindo em haletos e hidrocarbíló-
5 substituídos. O hidrocarbílóxido é selecionado do grupo consistindo em um alcóxido linear ou ramificado, um arilóxido substituído ou não-substituído e um alquilarilóxido. O número n é 1 ou 0. Compostos organoalumínio adequados incluem, por exemplo, triisobutilalumínio, hidreto de dietilalumínio, etóxido de dipentilalumínio, fenóxido de dipropilalumínio e suas misturas. De preferên-
10 cia, o composto organoalumínio é trialquilalumínio. Com mais preferência, ele é triisobutilalumínio ou trietilalumínio. Combinações desses compostos organoalumínio também podem ser usadas.

O dito componente óxido sólido é preparado a partir de um alu-
15 minato selecionado do grupo consistindo em alumina, sílica-alumina, aluminofosfato, aluminoborato e suas misturas. De preferência, o componente óxido sólido é alumina. O halogênio é selecionado do grupo consistindo em cloro e bromo. De preferência, para maior atividade, o halogênio é cloro. O metal é selecionado do grupo consistindo em zinco, níquel, vanádio, prata,
20 cobre, gálio, estanho, tungstênio e molibdênio. De preferência, para maior atividade e custo menor, o metal é zinco.

O componente óxido sólido tem um volume de poro maior do que cerca de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, de preferência, mais do que cerca de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, e com mais preferência, mais do que $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. O componente óxido sólido
25 tem uma área de superfície em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 1000 m^2/g , de preferência de a partir de cerca de 200 a cerca de 800 m^2/g e com mais preferência de a partir de 250 a 600 m^2/g .

Para produzir o componente óxido sólido de haleto, o componente óxido sólido é calcinado ou antes, durante ou após contato com um
30 composto contendo halogênio. Em geral, a calcinação é realizada por cerca de 1 minuto a cerca de 100 horas, de preferência por cerca de 1 hora a cerca de 50 horas, e com mais preferência, de 3 horas a 20 horas. A calcinação

é realizada em uma temperatura em uma faixa de cerca de 200 a cerca de 900°C, de preferência, em uma faixa de cerca de 300 a cerca de 800°C, e com mais preferência, em uma faixa de 400 a 700°C. Qualquer tipo de ambiente adequado pode ser usado durante a calcinação. Em geral, a calcinação pode ser completada em uma atmosfera inerte. Alternativamente, uma atmosfera de oxidação tal como, por exemplo, oxigênio ou ar, ou uma atmosfera de redução, tal como, por exemplo, hidrogênio ou monóxido de carbono, pode ser usada.

O composto contendo halogênio é pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo em compostos contendo cloro e compostos contendo bromo. O composto contendo halogênio pode estar em uma fase líquida ou, de preferência, de vapor. O componente óxido sólido pode ser contatado com o composto contendo halogênio através de qualquer meio conhecido na técnica. De preferência, o composto contendo halogênio pode ser vaporizado em uma corrente de gás usada para fluidizar o componente óxido sólido durante a calcinação. O componente óxido sólido é contatado com o composto contendo halogênio geralmente de a partir de cerca de 1 minuto a cerca de 10 horas, de preferência, de a partir de cerca de 5 minutos a cerca de 2 horas, e com mais preferência, de a partir de 10 minutos a 30 minutos. Em geral, o componente óxido sólido está em contato com o composto contendo halogênio em uma temperatura na faixa de cerca de 200 a cerca de 900°C, de preferência, em uma temperatura em uma faixa de cerca de 300 a cerca de 800°C, e com mais preferência, em uma faixa de 400 a 700°C. Qualquer tipo de ambiente adequado pode ser usado para contatar o componente óxido sólido e o composto contendo halogênio. De preferência, uma atmosfera inerte é usada. Alternativamente, uma atmosfera oxidante ou de redução pode ser também usada.

Os compostos contendo halogênio adequados incluem compostos de cloro ou bromo orgânicos voláteis ou líquidos e compostos de cloro ou bromo inorgânicos. Compostos de cloro ou bromo orgânicos podem ser selecionados do grupo consistindo em tetracloreto de carbono, clorofórmio, dicloroetano, hexaclorobenzeno, ácido tricloroacético, bromofórmio, di-

bromometano, perbromopropano e suas misturas. Compostos de cloro e bromo inorgânicos podem ser selecionados do grupo consistindo em cloreto de hidrogênio gasoso, tetracloreto de silício, tetracloreto de estanho, tetracloreto de titânio, tricloreto de alumínio, tricloreto de boro, cloreto de tionila, cloreto de sulfurila, brometo de hidrogênio, tribrometo de boro, tetrabrometo de silício e suas misturas. Adicionalmente, gás de cloro e bromo pode ser usado. Opcionalmente, um composto contendo flúor ou gás de flúor pode ser também incluído quando contatando o componente óxido sólido com o composto contendo halogênio para se atingir atividade mais alta em alguns casos.

A quantidade de halogênio presente no componente óxido sólido de haleto está geralmente na faixa de cerca de 2 a cerca de 150% em peso, de preferência cerca de 10% a cerca de 100% em peso, e com mais preferência, 15% a 75% em peso, em que as porcentagens em peso são baseadas no peso do componente óxido sólido de haleto antes da calcinação ou na quantidade adicionada ao componente óxido sólido pré-calcinado.

Para produzir o componente óxido sólido contendo metal, de haleto, o componente óxido sólido primeiro é tratado com um composto contendo metal. O composto contendo metal pode ser adicionado ao componente óxido sólido através de qualquer método conhecido na técnica. Em um primeiro método, o metal pode ser adicionado ao componente óxido sólido através de co-geleificação dos materiais aquosos, conforme descrito nas Patentes U.S. 3.887.494; 3.119.569; 4.405.501; 4.436.882; 4.436.883; 4.392.990; 4.081.407; 4.981.831 e 4.152.503.

Em um segundo método, o composto contendo metal pode ser adicionado ao componente óxido sólido através de co-geleificação em uma solução orgânica ou anidra conforme descrito nas Patentes U.S. 4.301.034; 4.547.557 e 4.339.559.

O método preferido é impregnar o componente óxido sólido com uma solução aquosa ou orgânica de um composto contendo metal antes da calcinação para produzir um componente óxido sólido contendo metal. Uma quantidade adequada da solução é utilizada para prover a concentração de-

sejada do metal após secagem. O componente óxido sólido contendo metal então é seco através de qualquer método adequado conhecido na técnica. Por exemplo, a secagem pode ser realizada através de secagem a vácuo, secagem por pulverização ou secagem rápida.

5 Qualquer composto contendo metal conhecido na técnica que possa impregnar o componente óxido sólido com o metal desejado pode ser usado nesta invenção. O composto contendo metal pode se qualquer sal solúvel em água, tal como, por exemplo, nitrato de níquel, cloreto de zinco, sulfato de cobre, acetato de prata ou sulfato de vanádio. O composto con-
10 tendo metal pode ser também um composto organometálico, tal como, por exemplo, acetilacetonato de níquel, etilexanoato de vanádio, naftenato de zinco e suas misturas.

 Em geral, a quantidade de metal presente está na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10 milimoles por grama de componente óxido sólido antes
15 da calcinação. De preferência, a quantidade de metal presente está na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 5 milimoles por grama de componente óxido sólido antes da calcinação. Com mais preferência, a quantidade de metal presente está na faixa de 1 a 3 milimoles por grama de componente óxido sólido antes da calcinação.

20 Após o componente óxido sólido ser combinado com o composto contendo metal para produzir um componente óxido sólido contendo metal, ele é então calcinado por cerca de 1 minuto a cerca de 100 horas, de preferência por cerca de 1 hora a cerca de 50 horas, e com mais preferência de 3 horas a 20 horas. A calcinação é realizada em uma temperatura em uma
25 faixa de cerca de 200 a cerca de 900°C, de preferência, em uma faixa de cerca de 300 a cerca de 800°C, e com mais preferência em uma faixa de 400 a 700°C. Qualquer tipo de ambiente adequado pode ser usado durante a calcinação. Em geral, a calcinação pode ser completada em uma atmosfera inerte. Alternativamente, uma atmosfera oxidante, tal como, por exemplo,
30 oxigênio ou ar, ou uma atmosfera de redução, tal como, por exemplo, monóxido de hidrogênio ou carbono, pode ser usada.

 Após ou durante a calcinação, o componente óxido sólido con-

tendo metal é contatado com um composto contendo halogênio para produzir o componente óxido sólido contendo metal, de haleto. Os métodos para contato do componente óxido sólido contendo metal com o composto contendo halogênio são os mesmos conforme anteriormente discutido para o

5 componente óxido sólido de haleto.

Opcionalmente, o componente óxido sólido contendo metal também pode ser tratado com um composto contendo flúor antes, durante ou após contato do composto contendo halogênio, o que pode aumentar mais a atividade. Qualquer composto contendo flúor capaz de contatar o componente

10 óxido sólido durante a etapa de calcinação pode ser usado. Compostos contendo flúor orgânico de alta volatilidade são especialmente úteis. Tais compostos contendo flúor orgânico podem ser selecionados do grupo consistindo em freons, perfluorexano, perfluorbenzeno, fluormetano, trifluoretanol e suas misturas. Fluoreto de hidrogênio gasoso ou o próprio flúor pode

15 ser usado. Um método conveniente de contato do componente óxido sólido é vaporizar um composto contendo flúor em uma corrente de gás usada para fluidizar o componente óxido sólido durante a calcinação.

Em uma primeira modalidade preferida, um processo para produzir uma primeira composição de catalisador é provido. O processo compreende contato de óxido de dicloro de bis(ciclopentadienil titânio),

20 $(CpTiCl_2)_2O$, uma alumina contendo zinco, clorada, e um composto organoalumínio selecionado do grupo consistindo em triisobutil alumínio e trietilalumínio para produzir a primeira composição de catalisador. A quantidade de zinco presente está na faixa de cerca de 0,5 milimoles a cerca de 5 milimoles

25 de zinco por grama de alumina. O tratamento de cloração consiste na exposição a um composto contendo cloro volátil a cerca de 500 a cerca de 700°C.

As composições de catalisador desta invenção podem ser produzidas através de contato do primeiro composto organometálico e o ativador juntos. Este contato pode acontecer em uma variedade de maneiras, tal

30 como, por exemplo, mistura. Além disso, cada um desses compostos pode ser alimentado ao reator separadamente, ou várias combinações desses

compostos podem ser contatadas juntas antes de serem contatadas ainda mais no reator, ou todos os três compostos podem ser contatados juntos antes de ser introduzidos no reator.

Atualmente, um método é primeiro contatar um primeiro composto organometálico e o componente óxido sólido tratado juntos por cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas, de preferência, cerca de 1 minuto a cerca de 1 hora, em uma temperatura de a partir de cerca de 10°C a cerca de 100°C, de preferência 15°C a 50°C, para formar uma primeira mistura, e então contato desta primeira mistura com um composto organoalumínio para formar uma primeira composição de catalisador.

Um outro método é pré-contatar o primeiro composto organometálico, o composto organoalumínio e o componente óxido sólido tratado antes da injeção a um reator de polimerização por cerca de 1 minuto a cerca de 24 horas, de preferência, 1 minuto a 1 hora, em uma temperatura de a partir de cerca de 10°C a cerca de 200°C, de preferência 20°C a 80°C, para produzir a primeira composição do catalisador.

Uma razão em peso do composto organoalumínio para o componente óxido sólido tratado na primeira composição de catalisador varia de a partir de cerca de 5:1 a cerca de 1:1000, de preferência, de a partir de cerca de 3:1 a cerca de 1:10, e com mais preferência, de a partir de 1:1 a 1:50.

Uma razão em peso do componente óxido sólido tratado para o primeiro composto organometálico na primeira composição de catalisador varia de a partir de cerca de 10.000:1 a cerca de 1:1, de preferência, de a partir de cerca de 1000:1 a cerca de 10:1, e com mais preferência, de a partir de 250:1 a 20:1. Essas razões são baseadas na quantidade dos componentes combinados para dar a primeira composição de catalisador.

Quando o componente óxido sólido tratado é utilizado, após contato dos compostos, a primeira composição de catalisador compreende um primeiro composto organometálico pós-contatado, um composto organoalumínio pós-contatado e um componente óxido sólido tratado pós-contatado. De preferência, a composição de catalisador consiste essencialmente em composto organometálico, composto óxido sólido tratado e com-

posto organoalumínio. Em uma outra modalidade, a primeira composição de catalisador, subsequente ao contato com o composto organometálico, composto óxido sólido tratado e composto organoalumínio consiste essencialmente em composto organometálico e composto óxido de sólido tratado.

- 5 Através do uso do termo "consiste essencialmente em" é pretendido que a primeira composição de catalisador desse modo produzida não inclua nenhum componente adicional que afete de modo adverso as propriedades desejadas oferecidas à composição pelos componentes citados após essa expressão. Deve ser notado que o componente óxido sólido pós-contatado é
- 10 a maioria, em peso, da primeira composição de catalisador. Muitas vezes, os componentes específicos de um catalisador não são conhecidos, desse modo, para esta invenção, a primeira composição de catalisador é descrita como compreendendo compostos pós-contatados.

- Uma razão em peso do composto organoalumínio pós-contatado
- 15 para o componente óxido sólido tratado pós-contatado na primeira composição de catalisador varia de a partir de cerca de 5:1 a cerca de 1:1000, de preferência, de a partir de cerca de 3:1 a cerca de 1:100, e com mais preferência, de 1:1 a 1:50.

- Uma razão em peso do componente óxido sólido tratado pós-
- 20 contatado para o primeiro composto organometálico pós-contatado na primeira composição de catalisador varia de a partir de cerca de 10.000 a cerca de 1:1, de preferência, de a partir de cerca de 1000:1 a cerca de 10:1, e com mais preferência, de a partir de 250:1 a 20:1.

- Quando comparando as atividades, as polimerizações devem
- 25 acontecer nas mesmas condições de polimerização. É preferido se a atividade da primeira composição de catalisador for maior do que cerca de 1000 gramas de polímero por grama de ativador por hora, com mais preferência maior do que cerca de 2000, e com mais preferência maior do que 3000. Esta atividade é medida sob condições de polimerização de pasta fluida,
- 30 usando isobutano como o diluente e com uma temperatura de polimerização de 90°C, e uma pressão de etileno de 3,89 Mpa (550 psig) O reator não deve ter substancialmente nenhuma indicação de nenhuma escala de pare-

de, revestimento ou outras formas de obstrução.

Um dos aspectos importantes dessa invenção é que nenhum aluminoxano precisa ser usado a fim de formar a primeira composição de catalisador. O aluminoxano é um composto caro que aumenta muito os custos de produção do polímero. Isto também significa que nenhuma água é necessária para ajudar a formar tais aluminoxanos. Isto é benéfico porque a água pode algumas vezes acabar com um processo de polimerização. Deve ser notado que nenhum flúor-fenil borato ou outros compostos flúor-organo borato precisam ser usados a fim de formar a primeira composição de catalisador. Adicionalmente, nenhum composto organocrómio ou $MgCl_2$ precisa ser adicionado para formar a invenção. Embora aluminoxano, compostos flúor-organo boro, compostos organocrómio ou $MgCl_2$ não sejam necessários nas modalidades preferidas, esses compostos podem ser usados em outras modalidades desta invenção.

Em uma segunda modalidade desta invenção, um processo compreendendo contato de pelo menos um monômero e a primeira composição de catalisador para produzir pelo menos um polímero é provido. O termo "polímero" conforme usado na descrição inclui homopolímeros e copolímeros. A primeira composição de catalisador pode ser usada para polimerizar pelo menos um monômero para produzir um homopolímero ou um copolímero. Geralmente, os homopolímeros são compreendidos de resíduos de monômero, tendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono por molécula, de preferência 2 a cerca de 10 átomos de carbono por molécula. Atualmente, é preferido quando pelo menos um monômero é selecionado do grupo consistindo em etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e suas misturas.

Quando um homopolímero é desejado, é mais preferido polimerizar etileno ou propileno. Quando um copolímero é desejado, o copolímero compreende resíduos de monômero e um ou mais resíduos de comonômero, cada um tendo de a partir de cerca de 2 a cerca de 20 átomos de carbono por molécula. Os comonômeros adequados incluem, mas não estão limi-

tados a, 1-olefinas alifáticas tendo de 3 a 20 átomos de carbono por molé-
cula, tal como, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-
penteno, 1-hexeno, 1-octeno e outras olefinas e diolefinas conjugadas ou
5 não-conjugadas tal como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-
butadieno, 1,4-pentadieno, 1,7-hexadieno e outras tais diolefinas e suas
misturas. Quando um copolímero é desejado, é preferido polimerizar etileno
e pelo menos um comonômero selecionado do grupo consistindo em 1-
buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno. A quantidade de como-
nômero introduzida em uma zona do reator para produzir um copolímero é
10 geralmente de a partir de cerca de 0,01 a cerca de 10 por cento em peso de
comonômero com base no peso total do monômero e do comonômero, de
preferência, cerca de 0,01 a cerca de 5, e com mais preferência, 0,1 a 4.
Alternativamente, uma quantidade suficiente para dar as concentrações aci-
ma descritas, em peso, no copolímero produzido pode ser usada.

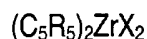
15 Os processos que podem polimerizar pelo menos um monômero
para produzir um polímero são conhecidos na técnica, tal como, por exem-
plo, polimerização de pasta fluida, polimerização de fase de gás e polimeri-
zação de solução. É preferido realizar uma polimerização de pasta fluida em
uma zona de reação de alça. Os diluentes adequados usados na polimeriza-
20 ção de pasta fluida são bem conhecidos na técnica e incluem hidrocarbonos
que são líquidos sob condições de reação. O termo "diluyente" conforme usa-
do nesta descrição não significa necessariamente um material inerte; é pos-
sível que um diluyente possa contribuir para polimerização. Os hidrocarbonos
adequados incluem, mas não estão limitados a, cicloexano, isobutano, n-
25 butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano e n-hexano. Além dis-
so, é mais preferido usar isobutano como o diluyente em uma polimerização
de pasta fluida. Exemplos de tal tecnologia podem ser encontrados nas Pa-
tentes U.S. N^{os} 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280 e 5.597.892.

30 A primeira composição de catalisador usada neste processo
produz partículas de polímero de boa qualidade sem substancialmente obs-
truir o reator. Quando a primeira composição de catalisador tiver que ser
usada em uma zona de reator de alça sob condições de polimerização de

pasta fluida, é preferido quando o tamanho de partícula do componente óxido sólido tratado estiver na faixa de cerca de 10 a cerca de 1000 microns, de preferência cerca de 25 a cerca de 500 microns, e com mais preferência, 50 a 200 microns, para melhor controle durante a polimerização.

5 Uma novidade desta invenção é que buteno pode ser formado durante a polimerização do etileno. O buteno é então copolimerizado pelo composto organometálico para dar copolímeros de etileno-buteno mesmo que nenhum buteno seja alimentado ao reator. Desse modo, os polímeros produzidos a partir da composição de catalisador da invenção podem conter
10 até cerca de 1 por cento em peso de ramificação de etila mesmo que nenhum buteno seja alimentado ao reator.

Em uma terceira modalidade desta invenção, é provido um processo em que a primeira composição de catalisador é ainda contatada com pelo menos um segundo composto organometálico para produzir uma se-
15 gunda composição de catalisador capaz de produzir polímeros bimodais. O segundo composto organometálico pode ser representado pela fórmula que segue:



Nesta fórmula, cada R é igual ou diferente e é selecionado do
20 grupo consistindo em hidrogênio e um grupo hidrocarbila tendo de a partir de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. O grupo hidrocarbila é selecionado do grupo consistindo em uma alquila linear ou ramificada, uma arila substituída ou não-substituída e uma alquilarila. X é igual ou diferente e é independentemente selecionado do grupo consistindo em um haleto, uma alquila, uma
25 alquilarila tendo de 1 a cerca de 10 átomos de carbono e um triflato. Os compostos organometálicos adequados incluem, por exemplo, $(C_5H_4CH_3)ZrCl_2$, $(C_5H_4CH_2C_6H_5)_2ZrF_2$, $(C_5H_4C_4H_9)_2ZrCl_2$, $(C_5H_3CH_3C_2H_5)_2ZrBr_2$, de preferência, o composto organometálico é $(C_5H_4C_4H_9)_2ZrCl_2$. Combinações desses compostos organometálicos podem ser também usa-
30 das.

O tipo e quantidade do ativador na segunda composição de catalisador são os mesmos conforme discutido anteriormente para a primeira

composição de catalisador. Em geral, a quantidade do primeiro composto organometálico e do segundo composto organometálicos combinada na segunda composição de catalisador é igual à quantidade do primeiro organometal na primeira composição de catalisador. A razão do primeiro composto organometálico para o segundo composto organometálico varia de a partir de cerca de 1:100 a cerca de 100:1.

O segundo composto organometálico pode ser contatado com os outros ingredientes deste catalisador através de qualquer método que seja adequado para o primeiro composto organometálico. Por exemplo, ele pode ser misturado com o primeiro composto organometálico em uma solução de hidrocarbono e bombeado para o reator separadamente. Ou, o segundo composto organometálico pode ser alimentado a um recipiente de pré-contato em que todos ou um pouco dos outros ingredientes podem ser contatados antes de serem introduzidos no reator. Alternativamente, todos os ingredientes podem ser alimentados individualmente no reator diretamente.

De preferência, a atividade da segunda composição de catalisador é similar àquela da primeira composição de catalisador. Em adição, aluminóxanos, compostos flúor-organo boro, compostos organocrômio e $MgCl_2$ não são necessários para produzir a segunda composição de catalisador, desse modo provendo os mesmos benefícios conforme anteriormente discutido para a primeira composição de catalisador.

A segunda composição de catalisador pode ser usada nos processos de polimerização conforme anteriormente discutido para uma primeira composição de catalisador. Quando da fabricação de polímeros bimodais de acordo com esta terceira modalidade, é preferido adicionar comonômeros e hidrogênio à zona de reação de polimerização. Hidrogênio pode ser usado para controlar o peso molecular e comonômero pode ser usado para controlar a densidade do polímero.

30 Exemplos

Preparação de $(CpTiCl_2)_2O$

Sob uma atmosfera de nitrogênio seco, 600 mL de tetraidrofura-

no seco (THF) foram adicionados a um frasco contendo 64,70 gramas de tricloreto de ciclopentadienil titânio obtido da Strem Company para produzir uma mistura. A mistura formou uma primeira solução conforme o sólido laranja dissolveu no THF. Então, uma segunda solução contendo 200 mL de THF e 5,309 gramas de água foi adicionada em gotas durante um período de cerca de 15 minutos enquanto a primeira solução era agitada vigorosamente para produzir uma terceira solução. A cor da terceira solução ficou ligeiramente mais avermelhada. A terceira solução foi então aquecida suavemente para 40°C e deixada descansar em nesta temperatura por várias horas. Após descansar em temperatura ambiente por mais 24 horas, o THF foi evaporado sob vácuo deixando um sólido amarelo-marrom de $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$.

Preparação da Alumina Clorada, Contendo Zinco

Uma alumina comercial vendida como alumina Ketjen de grau B foi obtida da Akzo Nobel Chemical tendo um volume de poro de cerca de 1,78 cm^3/g e uma área de superfície de cerca de 350 m^2/g . Uma solução de 435 ml de água deionizada, 34,65 gramas de cloreto de zinco e 2,5 ml de ácido nítrico foi feita e impregnada em uma amostra de 170,35 gramas de alumina Ketjen de Grau B para produzir uma alumina contendo zinco. Desse modo, a carga de cloreto de zinco era de 20% em peso da alumina. A alumina contendo zinco foi seca da noite para o dia sob vácuo a 100°C e passada por uma peneira de 80 mesh. Uma porção da alumina contendo zinco então foi calcinada em ar seco a 600°C por três horas para converter a espécie de zinco em um óxido de zinco misto produzindo uma alumina calcinada, contendo zinco. Então, a alumina calcinada, contendo zinco, foi ativada em bateladas de 25 gramas como segue. 25 gramas da alumina contendo zinco, calcinada, foram aquecidos sob nitrogênio para 600°C novamente e enquanto ainda a 600°C, 2,4 ml de tetracloreto de carbono foram injetados na corrente de gás em que ele evaporou e foi carregado através do leito de alumina contendo zinco fluido para produzir uma alumina clorada, contendo zinco. A alumina clorada, contendo zinco, foi então armazenada sob corrente de nitrogênio e mais tarde testada quanto à atividade de polimerização.

Testes de Polimerização em Escala de Bancada

Testes de polimerização em escala de bancada foram realizados em um reator Autoclave Engineers de 3,78 litros (um galão). Ele foi primeiro preparado para uso através de purga com nitrogênio e aquecimento do reator vazio para 120°C. Após resfriar para abaixo de 40°C e purga com vapores de isobutano, uma pequena quantidade do composto organometálico, geralmente de a partir de 0,001 a 0,01 grama conforme indicado, foi carregada ao reator sob nitrogênio. Então, um ativador, tal como solução MAO, foi adicionado, e o reator foi fechado. Em seguida, 1-hexeno, se usado, foi injetado ao reator, seguido por dois litros de isobutano líquido adicionado sob pressão para produzir uma mistura de reação. O reator foi subsequentemente aquecido para a temperatura desejada, geralmente 90°C, conforme indicado de outra maneira. A mistura de reação foi agitada a 700 revoluções por minuto (rpm). Em alguns testes, enquanto aquecendo, hidrogênio foi adicionado ao reator de um dos dois recipientes auxiliares de 5 cm³ (SV) ou 325 cm³ (LV) de volume. A quantidade de hidrogênio adicionado foi medida e expressa pela queda de pressão neste recipiente conforme seus conteúdos eram adicionados ao reator. A pressão parcial final do hidrogênio no próprio reator foi determinada aproximadamente multiplicando a queda de pressão medida desses recipientes auxiliares por 0,163 (LV) ou por 0,028 (SV). Etileno foi então adicionado ao reator e alimentado conforme a demanda para manter uma pressão total fixa de 3,10 MPa manométricos (450 psig) ou conforme indicado de outra maneira. O reator foi mantido na temperatura específica por cerca de 60 minutos. Então, o isobutano e etileno foram retirados do reator e o reator foi então aberto. O polímero foi coletado geralmente como um pó seco. Em alguns casos, o polímero grudou às paredes do reator e teve que ser raspado para recuperação.

Quando um componente óxido sólido de haleto, contendo metal, foi usado como o ativador, tipicamente 0,25 gramas do componente óxido sólido com haleto, contendo metal, foi vedado em um tubo de vidro ao qual solução de tolueno contendo de 2 a 20 mg do composto organometálico foram adicionados bem como 1 mL de uma solução de heptano molar do or-

ganoalumínio, geralmente trietilalumínio, para produzir uma mistura de catalisador pré-contatada. A mistura de catalisador pré-contatada foi então adicionada ao reator sob nitrogênio.

Etileno era etileno de grau de polimerização obtido da Union Carbide Corporation. O etileno foi purificado mais através de uma coluna de 5 contas de 0,63 cm (¼ polegada) de Alumina Alcoa A201 que tinha sido ativada a 250°C em nitrogênio. Isobutano era de grau de polimerização obtido da Phillips Petroleum Co., Borger, Texas. Ele foi purificado mais através de destilação, e ele também passou por uma coluna de contas de 0,63 cm (¼ 10 polegada) de alumina Alcoa A201 que tinha sido ativada a 250°C em nitrogênio. O 1-hexeno era de grau de polimerização obtido da Chevron Chemicals. Ele foi purificado mais através de purga com nitrogênio e armazenamento em peneiras moleculares 13X que tinham sido ativadas a 250°C. O metilaluminoxano (MAO) foi obtido da Albermale Corporation como uma solução a 10% em tolueno. Outros compostos de organoalumínio foram obti- 15 dos da Akzo Corporation como soluções de 1 molar em heptano.

Testes de Polímero

A densidade bruta foi determinada em g/m (lbs/ft) conforme descrito na ASTM D1895-89, pesando um cilindro graduado de 100 mL em que 20 a lanugem do polímero tinha sido levemente tampada.

A densidade do polímero foi determinada em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) em uma amostra moldada por compressão, resfriada em cerca de 15°C por hora e condicionada por cerca de 40 horas em temperatura ambiente de acordo com ASTM D1505-68 e ASTM D1928, procedimento C. 25

O Índice de Fusão (MI) em gramas de polímero por dez minutos foi determinado de acordo com ASTM D1238, condição 190/2, a 190°C com um peso de 2.160 gramas, 190°C.

O Índice de fusão de carga alto (HLMI, g/10 min) foi determinado 30 de acordo com ASTM D1238, Condição 190/2,16, a 190°C, com um peso de 21.600 gramas.

Os pesos moleculares e as distribuições de peso molecular fo-

ram obtidos usando um cromatógrafo de permeação de gel Waters 150 CV (GPC) com triclorobenzeno (TCB) como o solvente, com uma taxa de fluxo de 1 mL/minuto a uma temperatura de 140°C. BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) em uma concentração de 1,0 g/L foi usado como um estabilizador
5 no TCB. Um volume de injeção de 220 microlitros foi usado com uma concentração de polímero nominal de 0,3 g/l (em temperatura ambiente). Dissolução da amostra em TCB estabilizado foi realizada aquecendo a 160-170°C por 20 horas com agitação ocasional, suave. A coluna tinha duas colunas Waters HT-6E (7,8x300 mm). As colunas foram calibradas com um
10 padrão de polietileno linear amplo (polietileno Phillips Marlex® BHB 5003) para o qual o peso molecular tinha sido determinado.

Análise de ramificação foi realizada através de solução de espectro 13C RMN, que foi coletada de uma solução de triclorobenzeno deuterada de polímero usando ou um espectrômetro GEQE200 RMN a 75,5 MHz
15 ou um espectrômetro Varian 500 RMN a 125,7 MHz.

Exemplos 1-28

Vários testes de polimerização de escala de bancada foram feitos com $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ e com vários outros compostos organometálicos à base de titânio relacionados para comparação. Os resultados desses testes são
20 listados na Tabela 1.

Nesses testes, geralmente 0,25 g de alumina clorada contendo zinco, descrita anteriormente, foi carregado ao reator junto com alguns miligramas do composto organometálico, conforme indicado na tabela, e uma pequena quantidade do composto organoalumínio, geralmente 1 mL ou 0,5
25 mL de triisobutil alumínio. Em alguns casos, esses ingredientes foram combinados em um tubo de vidro por um tempo curto antes de serem adicionados ao reator.

Pode ser visto a partir da Tabela 1 que o composto da invenção, chamado A na tabela, é consideravelmente mais ativo do que qualquer outro
30 composto que foi testado. Os compostos comparativos incluíam o mais próximo relativo ao composto da invenção, os arilóxidos de bicloreto de ciclopentadienil titânio, e também o material precursor, tricloreto de ciclopentadi-

enil titânio e até mesmo o catalisador bem conhecido de "geometria forçada" da Dow. No entanto, nenhum desses compostos se aproximou da atividade exibida pelo composto da invenção. Nota-se também que o composto da invenção produziu polímero de peso molecular extremamente alto, o que é

5 desejável para uma combinação bimodal de catalisadores.

Tabela 1

| Exem plo Nº | Com posto | Mg | Temp. °C | Hexeno (g) | Trisobu- tilalumínio | Alumina contendo zinco clorado | Rendi- mento do polímero | Tempo (min) | Atividade da alumina con- tendo zinco clorado | Atividade do composto organo metal | HLMl | Densida- de (g/cm ³) |
|----------------|--------------|------|-------------|---------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------|--|--|------|--|
| 1 | A | 6,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 339 | 30 | 2712 | 113.000 | 0,01 | 0,9289 |
| 2 | A | 6,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 331 | 30 | 2648 | 110.333 | 0,11 | 0,9280 |
| 3 | A | 6,0 | 80 | 90 | 0,5 | 0,250 | 306 | 30 | 2448 | 102.000 | 0,06 | 0,9244 |
| 4 | B | 17,0 | 80 | 0 | 1 | 0,250 | 0 | 22 | 0 | 0 | | |
| 5 | B | 17,0 | 80 | 0 | 1 | 0,250 | 35 | 51 | 165 | 2.422 | | |
| 6 | C | 18,0 | 80 | 0 | 1 | 0,250 | 0 | 34 | 0 | 0 | | |
| 7 | C | 19,0 | 80 | 0 | 1 | 0,250 | 0 | 46 | 0 | 0 | | |
| 8 | D | 50,0 | 90 | 20 | 1 | 0,250 | 0 | 38 | 0 | 0 | | |
| 9 | E | 23,0 | 90 | 20 | 1 | 0,250 | 43 | 60 | 172 | 1.870 | | |
| 10 | F | 7,0 | 80 | 0 | 1 | 0,150 | 6 | 60 | 40 | 857 | | |
| 11 | F | 12,0 | 70 | 0 | 0,5 | 0,150 | 14 | 60 | 93 | 1.167 | | |
| 12 | G | 10,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 0 | 30 | 0 | 0 | | |

Continuação...

| Exem plo Nº | Com posto | Mg | Temp. °C | Hexeno (g) | Trisobu- tilalumínio | Alumina contendo zinco clorado | Rendi- mento do polímero | Tempo (min) | Atividade da alumina con- tendo zinco clorado | Atividade do composto organo metal | HLMl | Densida- de (g/cm ³) |
|----------------|--------------|------|-------------|---------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------|--|--|------|--|
| 13 | H | 10,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 89 | 30 | 356 | 8.900 | | |
| 14 | I | 10,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 5 | 30 | 20 | 500 | | |
| 15 | J | 4,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 18 | 30 | 144 | 9000 | | |
| 16 | J | 4,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 20 | 30 | 160 | 10.000 | | |
| 17 | K | 8,0 | 90 | 22 | 1 | 0,250 | 121 | 60 | 484 | 15.125 | | |
| 18 | K | 4,0 | 80 | 50 | 0,5 | 0,250 | 45 | 30 | 360 | 22.500 | 0,05 | 0,9289 |
| 19 | L | 12,0 | 90 | 0 | 1 | 0,250 | 0 | 21 | 0 | 0 | | |
| 20 | L | 5,0 | 90 | 11 | 1 | 0,249 | 40 | 30 | 161 | 8.000 | | |
| 21 | L | 10,0 | 90 | 20 | 1 | 0,250 | 13 | 60 | 52 | 1.300 | | |
| 22 | L | 4,0 | 90 | 41 | 1 | 0,258 | 41 | 30 | 159 | 10.250 | | |
| 23 | M | 20,5 | 80 | 0 | 1 | 0,162 | 38 | 60 | 235 | 1.845 | | |
| 24 | M | 17,4 | 80 | 5 | 1 | 0,158 | 33 | 60 | 209 | 1.897 | | |
| 25 | M | 9,7 | 80 | 10 | 1 | 0,147 | 51 | 60 | 347 | 5.258 | 0 | 0,9309 |

Continuação...

| Exem plo Nº | Com posto | Mg | Temp. °C | Hexeno (g) | Trisobu- tilalúminio | Alumina contendo zinco clorado | Rendi- mento do polímero | Tempo (min) | Atividade da alumina con- tendo zinco clorado | Atividade do composto organo metal | HLMl | Densida- de (g/cm ³) |
|----------------|--------------|------|-------------|---------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------|--|--|------|--|
| 26 | N | 6,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 90 | 30 | 360 | 15.000 | | |
| 27 | O | 10,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,250 | 0 | 30 | 0 | 0 | | |
| 28 | P | 10,0 | 80 | 25 | 0,5 | 0,500 | 16 | 60 | 32 | 1600" | | |

Código para Tabela 1

A é o composto da invenção $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ em que Cp = ciclopentadienila.B é triclóreto de ciclopentadienila de titânio, ou CpTiCl_3 .C é triclóreto de pentametilciclopentadienil titânio, ou $(\text{CH}_3)_3\text{CpTiCl}_3$.D é trimetóxido de pentametilciclopentadienil titânio, ou $(\text{CH}_3)_3\text{CpTi}(\text{OCH}_3)_3$.E é triclóreto de indenil titânio, ou IndTiCl_3 .F é biclóreto de bis-ciclopentadienil titânio, ou Cp_2TiCl_2 .G é triclóreto de 1-metilindenil titânio, ou $\text{CH}_3\text{IndTiCl}_3$.H é triclóreto de 1,2,3-trimetilindenil titânio, ou $(\text{CH}_3)_3\text{IndTiCl}_3$.I é triclóreto de 1-fenilindenil titânio, ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{IndTiCl}_3$.

Código para Tabela 1 (continuação)

- J é 2,5-di-t-butilifenóxido de bicloreto de ciclopentadienil titânio.
- K é 2,5-dimetilfenóxido de bicloreto de ciclopentadienil titânio.
- L é 2,5-diisopropilfenóxido de bicloreto de pentametilciclopentadienil titânio.
- 5 M é bicloreto de (t-butil amido) (tetrametilciclopentadienil)dimetilsilano titânio, um catalisador de geometria forçada da Dow Chemical Company.
- N é o tetrâmero cíclico (CpTiClO)₄.
- O é (p-etoxilfenóxido) bicloreto de ciclopentadienil titânio.
- P é (p-metilfenóxido) bicloreto de ciclopentadienil titânio.
- 10 Atividade da Alumina Contendo Cloreto de Zinco = gramas de polietileno por grama de alumina clorada, contendo zinco, por hora
- Atividade do Composto Organometálico = gramas de polietileno por grama de composto organometálico por hora

Exemplos 29-32

Testes de polimerização de bancada foram feitos a 80°C com o composto organometálico A da invenção anteriormente descrito e a alumina clorada, contendo zinco. Em cada teste, 1 mL de triisobutilalumínio 1 molar
 5 foi adicionado junto com uma quantidade variante de hexeno. Os polímeros produzidos tinham um HLMI de zero. Análise de ramificação C13 RMN foi realizada nos polímeros, e os dados que seguem na Tabela 2 foram observados.

Tabela 2

| Exemplo Nº | Gramas de Hexeno Adicionados | Densidade (g/cm ³) | Ramificações de Etila % em peso | Ramificações de Butila % em peso |
|----------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 29-Da invenção | 10 | 0,9319 | 0,12 | 1,62 |
| 30-Da invenção | 20 | 0,9300 | 0,10 | 3,18 |
| 31-Da invenção | 30 | 0,9280 | 0,10 | 4,62 |
| 32-Da invenção | 100 | 0,9401 | 0 | 1,02 |

10 A ramificação de butila aumentou, conforme esperado, com mais hexeno. A característica notável, no entanto, é quanta ramificação é incorporada com tão pouco hexeno adicionado. Isto representa um alto grau de eficiência de incorporação de comonômero. RMN detectou ramificação de etila também, o que indica geração de buteno *in situ*. No Exemplo de Comparação
 15 ção 32, bicloreto de bis (n-butilciclopentadienil)zircônio, bem conhecido pela sua alta atividade e quanto à sua habilidade em produzir polímero de baixo peso molecular, incorpora pouco hexeno à composição em comparação com o composto A da invenção.

20 Desse modo, o primeiro composto organometálico e a primeira composição de catalisador desta invenção: 1) mostram alta atividade; 2) incorporam hexeno bem e 3) também produzem polímero de peso molecular extremamente alto. Esta é uma combinação única de características que é

ideal para produção de polímeros bimodais a partir de uma combinação de compostos organometálicos com ramificação concentrada na parte de peso molecular alto da distribuição. O composto comparativo na Tabela 2, bicroreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircônio, se torna uma companhia ideal para a primeira composição de catalisador da invenção por causa da sua alta atividade, ainda pouca eficiência de incorporação e sua habilidade natural em produzir polímero de baixo peso molecular. Os dois juntos formam uma excelente escolha para produção de polímeros bimodais.

Exemplo 33

10 Testes de Produção Bimodal em Reator em Alça

Polímeros de etileno foram preparados também em um processo de forma de partícula contínua (também conhecido como processo de pasta fluida) através de contato de uma segunda composição de catalisador com comonômero de etileno e hexeno. O meio e a temperatura são desse modo selecionados de modo que o copolímero é produzido como partículas sólidas e é recuperado nessa forma. Etileno que tinha sido seco sobre alumina ativada foi usado como o monômero. Isobutano que tinha sido desgaseificado através de fracionamento e seco sobre alumina foi usado como o diluente.

Um reator de alça de tubo de diâmetro de 15,2 cm cheio de líquido tendo um volume de 87 litros (23 galões) foi utilizado. O isobutano líquido foi usado como o diluente, e ocasionalmente um pouco de hidrogênio foi adicionado para regular o peso molecular do produto de polímero. A pressão do reator era de cerca de 4 Mpa (cerca de 580 psi). A temperatura do reator foi ajustada a 82,2°C(180° F). O reator foi operado para ter um tempo de residência de 1,25 hora. A segunda composição de catalisador foi adicionada através de um alimentador de checagem de bola de 0,35 cm³. Em condições de estado fixo, a taxa de alimentação de isobutano era de cerca de 46 litros por hora, a taxa de alimentação de etileno era de cerca de 13,60 Kg/h (30 lbs/h) e a taxa de alimentação de 1-hexeno era variada para controlar a densidade do produto de polímero. A concentração de etileno no diluente era de 14 moles por cento. As concentrações de catalisador no reator eram tais de modo que o teor da segunda composição do catalisador

varia de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso com base no peso dos teores do reator. O polímero foi removido do reator em uma taxa de cerca de 11,33 kg/h (25 lb/h) e recuperado em uma câmara flash. Um secador Vulcan foi usado para secar o polímero sob nitrogênio a cerca de 60-80°C.

5 O composto de organoalumínio, triisobutilalumínio (TIBA), foi obtido da Akzo Corporation e foi adicionado conforme indicado em uma concentração de cerca de 1 a 250 partes por milhão em peso do diluente. Para prevenir construção estática no reator, uma pequena quantidade (<5 ppm de diluente) de um agente antiestático comercial vendido como Stadis® 450
10 geralmente era adicionado.

Etileno era etileno de grau de polimerização obtido da Union Carbide Corporation. Este etileno foi purificado mais através de uma coluna de contas de 0,63 cm (¼ de polegada) de alumina Alcoa A201 que tinha sido
15 ativada a 250°C em nitrogênio. Isobutano era de grau de polimerização obtido da Phillips Petroleum Co., Borges, Texas. Ele foi purificado mais através de destilação e foi também passado por uma coluna de contas de 0,63 cm (¼ de polegada) de alumina Alcoa A201 que tinha sido ativada a 250°C em nitrogênio. O 1-hexeno era de grau de polimerização obtido da Chevron
20 Chemicals. Ele foi purificado mais através de purga com nitrogênio e armazenagem sobre peneiras moleculares 13X que tinham sido ativadas a 250°C.

Vários polímeros bimodais foram então feitos no reator de alça contínuo através de co-alimentação de dois compostos organometálicos simultaneamente. A mesma alumina clorada, contendo zinco, conforme anteriormente descrito foi usada como o ativador, junto com 250 ppm em peso
25 de triisobutil alumina. Hexeno foi bombeado para o reator em uma taxa de 5,66 kg/h (12,5 lb/h). A razão em peso de hexeno para etileno alimentado era de 0,33. A temperatura do reator era de 82,2°C (180° F). A densidade do polímero foi mantida a 0,920 g/cm³, e a densidade bruta era de cerca de 0,352 g/cm³ (22 lbs/pés cúbicos). Os dois compostos organometálicos usa-
30 dos eram o composto da invenção anteriormente descrito, (CpTiCl₂)₂O, que produz o copolímero de alto peso molecular e bicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircônio também descrito anteriormente na Tabela 2,

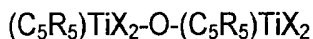
que produz o polímero menos ramificado de baixo peso molecular.

As quantidades relativas dos dois compostos organometálicos eram variadas para produzir cinco polímeros diferentes de amplitude variada de distribuição de peso molecular. Os traços de GPC dos cinco polímeros são mostrados na Figura 1. Nota-se que conforme composto da invenção, $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$, é aumentado em quantidade com relação ao bicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircônio, a distribuição de peso molecular do polímero se expande. A polidispersidade (peso do peso molecular médio dividido pelo número do peso molecular médio) produzida pelo $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ sozinho era de cerca de 9, enquanto que a polidispersidade do bicloreto de bis(n-ciclopentadienil)zircônio sozinho era de cerca de 2,3. No entanto, através da combinação de dois compostos organometálicos, polidispersidades de 12-17 foram obtidas, significando maior largura da distribuição do peso molecular.

Embora esta invenção tenha sido descrita em detalhe para o propósito de ilustração, ela não pretende ser limitada, mas pretende compreender todas as mudanças e modificações dentro do seu espírito e escopo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir uma primeira composição de catalisador, caracterizado pelo fato de que compreende contato de pelo menos um primeiro composto organometálico e pelo menos um ativador, em que o dito primeiro composto organometálico é representado pela fórmula:



em que o dito R é igual ou diferente e é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio e um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 10 átomos de carbono;

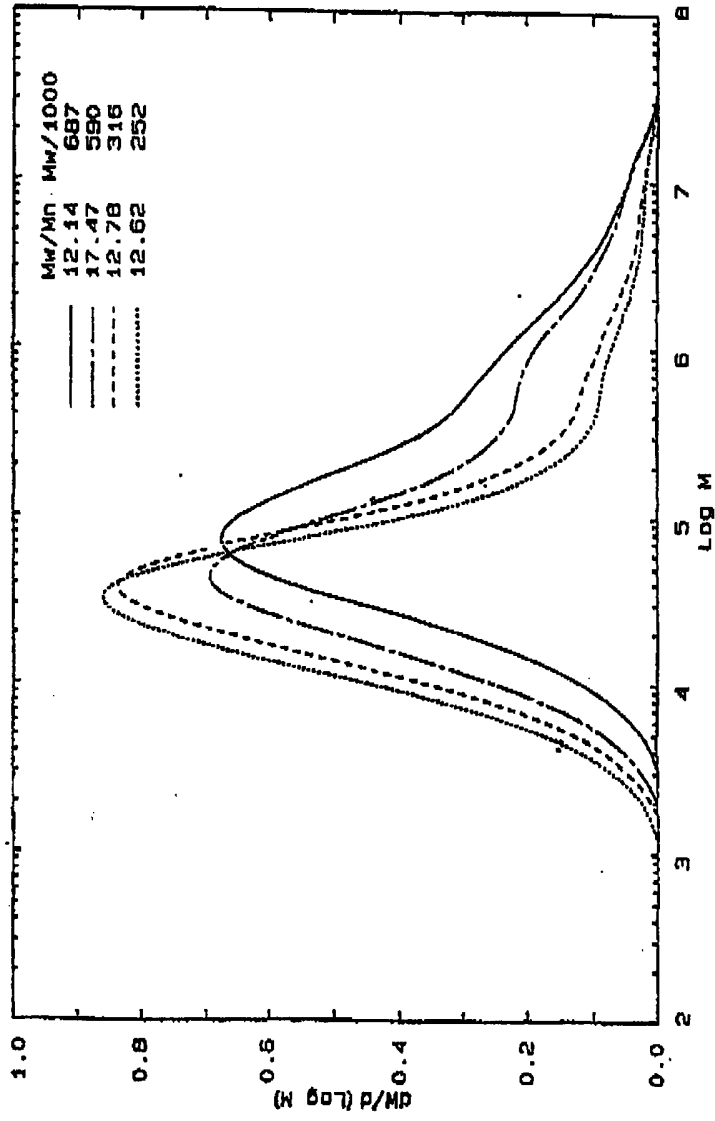
- 10 em que o dito grupo hidrocarbila é selecionado a partir do grupo consistindo em uma alquila linear ou ramificada, uma arila substituída ou não-substituída, ou uma alquilarila; e

- em que X é igual ou diferente e é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em um haleto, uma alquila, uma alquilarila tendo de 1 a 10 átomos de carbono ou um triflato, e

- 15 em que o dito ativador é selecionado a partir do grupo consistindo em aluminoxanos, compostos flúor-organo borato, e componentes óxido sólido tratado em combinação com pelo menos um composto organoalumínio.

- 20 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro composto organometálico é selecionado a partir do grupo consistindo em $[(C_5H_4CH_3)TiCl_2]_2O$, $[(C_5H_4CH_2C_6H_5)TiF_2]_2O$, $[(C_5H_3CH_3C_2H_5)TiBr_2]O$ e $[(C_5H_5)TiCl_2]_2O$.

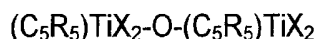
- 25 3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro composto organometálico é $[(C_5H_5)TiCl_2]_2O$.



RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUZIR UMA PRIMEIRA COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR"**.

A presente invenção refere-se ao processo para produzir uma
5 primeira composição de catalisador, compreendendo contato de pelo menos um primeiro composto organometálico e pelo menos um ativador, em que o dito primeiro composto organometálico é representado pela fórmula:



em que o dito R é igual ou diferente e é independentemente se-
10 lecionado a partir do grupo consistindo em hidrogênio e um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 10 átomos de carbono;

em que o dito grupo hidrocarbila é selecionado a partir do grupo consistindo em uma alquila linear ou ramificada, uma arila substituída ou não-substituída, ou uma alquilarila; e

15 em que X é igual ou diferente e é independentemente selecionado a partir do grupo consistindo em um haleto, uma alquila, uma alquilarila tendo de 1 a 10 átomos de carbono ou um triflato, e

em que o dito ativador é selecionado a partir do grupo consistindo em aluminoxanos, compostos flúor-organo borato, e componentes óxi-
20 do sólido tratado em combinação com pelo menos um composto organoalumínio.