

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES
(PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2014/078919 A1

(43) Data de Publicação Internacional
30 de Maio de 2014 (30.05.2014)

WIPO | PCT

- (51) Classificação Internacional de Patentes :
B01J 31/02 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) *C08F 210/16* (2006.01)
- (21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2012/000475
- (22) Data do Depósito Internacional :
26 de Novembro de 2012 (26.11.2012)
- (25) Língua de Depósito Internacional :
Português
- (26) Língua de Publicação :
Português
- (71) Requerentes (*para todos os Estados designados, exceto US*) : **BRASKEM S.A.** [BR/BR]; Rua Eteno 1561, Complexo Petroquímico de Camaçari, 42810-000 Camaçari - BA (BR). **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL** [BR/BR]; Av. Paulo Gama, 110, Bairro Farroupilha, CEP: 90040-900 Porto Alegre - RS (BR).
- (72) Inventores; e
- (71) Requerentes (*para US unicamente*) : **BRAMBILLA, Rodrigo** [BR/BR]; Rua Padre Antônio Vieira, 9 -, apto. 407, Porto Alegre - RS (BR). **SILVA LACERDA MIRANDA, Marcia** [BR/BR]; Rua Dr. Barbosa Gonçalves, 680, Porto Alegre - RS (BR). **ZIMNOCH DOS SANTOS, João Henrique** [BR/BR]; Avenida Independência, 1139 apto. 702, Porto Alegre - RS (BR). **SILVEIRA, Fernando** [BR/BR]; Rua Brasil, 1169/404, 92310-150 Canoas - RS (BR).
- (74) Mandatário : **DANNEMANN, SIEMSEN, BIGLER & IPANEMA MOREIRA**; Caixa Postal 2142, Rua Marquês de Olinda, 70, 22251-040 Rio de Janeiro - RJ (BR).
- (81) Estados Designados (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados Designados (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicado:
— com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))

(54) Title : METALLOCENE CATALYST SUPPORTED BY HYBRID SUPPORTING MEANS, PROCESS FOR PRODUCING SAME, POLIMERIZATION PROCESS FOR PRODUCING AN ETHYLENE HOMOPOLYMER OR COPOLYMER WITH BROAD OR BIMODAL MOLAR MASS DISTRIBUTION, USE OF THE SUPPORTED METALLOCENE CATALYST AND ETHYLENE POLYMER WITH BROAD OR BIMODAL MOLAR MASS DISTRIBUTION

(54) Título : CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO EM SUPORTE HÍBRIDO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MESMO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL, USO DO CATALISADOR DE METALOCENO SUPORTADO E POLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL

(57) Abstract : The present invention relates to a metallocene catalyst containing a transition metal from group 4 or 5 of the periodic table, which is supported by hybrid catalytic supporting means with aliphatic organic groups. A process for supporting metallocene on said hybrid catalytic supporting means with aliphatic organic groups is also described. The main advantage of the supported metallocene catalyst of the present invention is that an ethylene polymer with broad or bimodal molar mass distribution is produced by using only one type of metallocene complex on the supporting means. As a result, the resin produced can be processed in an improved manner, which consequently potentially decreases processing costs.

(57) Resumo : A presente invenção refere-se a um catalisador metaloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica suportado sobre um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos. Também é descrito um processo de suportação de metaloceno sobre o dito suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos. O catalisador metaloceno suportado da presente invenção apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metaloceno sobre o suporte. Como resultado, obtém-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial redução de custo de processamento.



WO 2014/078919 A1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO EM SUPORTE HÍBRIDO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MESMO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL, USO DO CATALISADOR DE METALOCENO SUPORTADO E POLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL".

Campo técnico

A presente invenção refere-se a um catalisador metaloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica suportado sobre um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

Também é descrito um processo de suportação de metaloceno sobre o dito suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

O catalisador metaloceno suportado da presente invenção apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metaloceno sobre o suporte. Como resultado, obt m-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial redução de custo de processamento.

Descrição do estado da técnica

Existem muitas pesquisas envolvendo o desenvolvimento de catalisadores metalocenos. Esses catalisadores, devido ao fato de possuírem um único centro ativo, permitem a produção de poliolefinas com propriedades diferenciadas em termos de massa molar, distribuição de massa molar, estereoregularidade e incorporação e distribuição de comon mero.

Particularmente, os polímeros que possuem uma distribuição estreita de massa molar, apresentam melhores propriedades físicas, tais como resistência ao impacto e ao "*environmental stress cracking*", bem como transparência de filme. No entanto, esses polímeros apresentam dificuldade de processamento devido à sua restrição na distribuição de massa molar.

De maneira geral, uma ampla distribuição de massa molar proporciona uma maior fluidez do polímero no estado fundido, facilitando o pro-

cessamento do mesmo.

Deste modo, algumas estratégias para alargar a distribuição de massa molar de poliolefinas produzidas com o uso de catalisadores metallocenos têm sido desenvolvidas no estado da técnica. Dentre elas, podemos
5 citar: (i) blendas de polímeros produzidos por dois catalisadores distintos, tal como descrito em US6649698 e US6787608; (ii) utilização de tecnologia multirreator, conforme descrito em WO073364A1; US6566450; US7488790 e WO/2005/005493; (iii) combinação de dois metallocenos não suportados na polimerização de olefinas conforme mencionado em US0234547A1 e
10 US20110257348A1; e (iv) polimerização de olefinas utilizando um catalisador preparado pela imobilização de dois metallocenos distintos ou de um metalloceno e um não-metalloceno em um mesmo suporte conforme, por exemplo, US7129302B2; US7312283B2; US6943134B2; US0183631A1; US5525678A; US7199072B2; US6686306B2 e US6001766A.

15 A utilização de sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas compreendendo catalisadores metallocenos suportados compreendendo suportes inorgânicos é extensivamente descrita pela literatura (Hlatky, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1347-1376; Severn *et alli*, *Chem Rev.* 105 (2005) 4073-4147).

20 Conforme pode ser visto do estado da técnica, a sílica tem sido o suporte inorgânico mais empregado no desenvolvimento de catalisadores metallocenos suportados. A superfície e reatividade dos grupos funcionais da sílica (silanóis isolados, silanóis vicinais e geminais, e siloxano) são bem conhecidas. Sua obtenção envolve rotas bem conhecidas, dentre elas, a
25 precipitação (sílicas precipitadas) e resultantes de reações de hidrólise e condensação (sílicas xerogéis, aerogéis, hidrogéis). Vide, por exemplo, US 1970/3505785; US1971/3855172; DE1972/2224061; US1974/3668088; DE1975/2505191; US1975/3922393; DE1977/2719244; DE1976/2628975; US1979/4179431; EP1980/0018866; DE1986/3518738; DE1989/0341383;
30 EP1989/0335195A2; US 1992/5118727 e US 1998/5723181.

Diversas rotas de preparação de catalisadores metallocenos suportados vêm sendo descritas na literatura e podem ser classificadas em:

(i) imobilização direta sobre sílica tal como descrito em Dos Santos et alli, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3529; Dos Santos et alli, *J. Mol. Catal A*; 139 (1999) 199; Dos Santos et alli, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 751

5 (ii) imobilização sobre sílica funcionalizada com metilaluminoxana (aqui referida como MAO) ou com outros tipos de cocatalisadores, como, por exemplo, US1989/4808561; US1989/4871705; US1990/4912075; US1990/4914253; US1990/4925821; US1990/4935397; US1990/4925217; US1990/4921825; US1991/5026797; US1991/5006500; US1992/5086025;
10 US1993/5328892; WO1994/26793; US1995/5462999; WO1996/04318; US1995/5468702; EU1997/849286; WO1997/42228; US1997/5629253; US1997/5661098; EU1998/922717; EU1998/856525; US1998/5712353; US1998/5739368; US1998/5763543; US1998/5719241; EU1999/989139; US1999/5968864; EU2000/1038855; US2000/6034024; WO2001/12684;
15 WO2001/40323; US2001/6214953; EU2001/1167393; US2001/0051587; US2001/0053833; EU2002/1231225; US2002/40549; US2002/0107137; US2003/236365 e WO2004/055070.

(iii) síntese do metaloceno *in situ* sobre o suporte conforme descrito em JP1990/0485306; US1996/5504408; US1998/5739226;
20 US2002/6399531; e US2002/326005;

(iv) imobilização sobre sílica híbrida tal como descrito em: Dos Santos et alli, *Appl. Catal. A: Chemical* 220 (2001) 287-392; Dos Santos et alli, *Polymer* 42 (2001) 4517-4525; Dos Santos et alli, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 158 (2002) 541-557;e

25 (v) imobilização sobre sílicas modificadas com espaçadores conforme, por exemplo, US1995/5397757; US1995/257788 e US1997/5639835.

A rota (i) consiste na reação entre os grupos silanóis da sílica e o grupo abandonador do metaloceno (cloreto ou hidreto) na presença de um solvente orgânico. A rota (ii) compreende essencialmente o pré-contato do
30 suporte com MAO ou outros alquilalumínios, seguido da imobilização do metaloceno. Na rota (iii), os grupos silanóis da superfície da sílica são reagidos com compostos do tipo MCl_4 ($M=Ti, Zr$) e posteriormente com íons indenila

ou ciclopentadienila ou os grupos silanóis da superfície da sílica são reagidos organosilanos dotados de ligantes do tipo ciclopentadieno ou indeno, que por desprotonação geram íons aromáticos passíveis de serem metalados com reagentes do tipo MCl_4 ($M=Ti, Zr$). Rotas de imobilização sobre sílicas híbridas (rota iv) consistem na obtenção de uma sílica contendo grupos orgânicos na superfície, obtida pelo método sol-gel, seguida de metalação. Essa rota difere da anterior pelo fato de que na rota (iii), a sílica empregada é comercial, previamente sintetizada, enquanto que nessa rota, a sílica é sintetizada já contendo os ligantes orgânicos (sílicas híbridas). A rota (iv) difere da presente invenção pelo fato de a sílica híbrida não conter grupos orgânicos alifáticos e, portanto, não gerar um catalisador capaz de produzir polietilenos bimodais ou com ampla distribuição de massa molar. Finalmente, na última rota, os sítios catalíticos são gerados ou afastados da superfície (espaçadores verticais) ou entre si (espaçadores horizontais). Em ambos os casos o objetivo é aumentar a atividade catalítica desses catalisadores metallocenos suportados.

Na literatura aberta, exemplos dessas cinco rotas encontram-se comentadas nas revisões bibliográficas de Hlatky (*Chem. Rev.* 100 (2000) 1347-1376) e de Severn *et alli* (*Chem Rev.* 105 (2005) 4073-4147). Exemplos dessas metodologias podem ser encontrados também nos documentos WO 2006/131704; WO 2006/131703; JP 2006/233208; US 2006/135351; US 2006/089470; JP 2006/233208; US 2001/6239060 e EP 2000/1038885.

A maioria dos documentos de patentes que utilizam sílica quimicamente modificada emprega algum tipo de sílica comercial e modificam-na por reações de "grafting" (enxerto) ou de impregnação.

O WO 2006/131704 descreve a preparação de um catalisador suportado no qual, após pré-contato do cocatalisador e catalisador (compostos de metais de transição, em particular metallocenos), em razão molar inferior a 10:1, a mistura é colocada em contato com suporte poroso, seguido de remoção do solvente (método de impregnação). O método de preparação é simples, sem implicar em perda de atividade. O mesmo ocorre na US 2006/089470, na qual um catalisador metalloceno homogêneo e uma combi-

nação de alquilaluminoxano e alquilalumínio são suportados sobre sílica, de tamanho médio 540 μm . Catalisador metalloceno e cocatalisador (aluminoxano ou alquilalumínio) são também pré-contactados antes de serem imobilizados sobre sílica esferoidal (5–40 μm) segundo a patente EP 2000/1038885. Nesse caso, 50% do componente catalítico encontra-se imobilizado no interior dos poros do suporte, o que garante a produção de um produto dotado de poucas imperfeições de gel.

No WO 2006/131703, o suporte poroso é pré-tratado com um agente desidratante e com um composto hidroxilado. O suporte resultante é então reagido com o catalisador (composto de metal de transição, como metalloceno, por exemplo) e cocatalisador. O catalisador suportado resultante é dotado de atividade catalítica incrementada. No documento JP 2006/233208, o suporte também é pré-tratado, mas no caso com compostos aluminoxanos, como MAO, seguido de reação com metalloceno. Nesse caso, parte de suporte é reagido com um ansa-metalloceno e parte com um ansa-fluorenilmetalloceno. Em ambos os casos, os metallocenos são individualmente tratados com triisobutilalumínio (aqui referida como TIBA) e com 1-hexeno. O sistema catalítico final é constituído da combinação dos dois metallocenos suportados e é ativo para copolimerização de etileno e 1-hexeno. Na US 2001/6239060, a sílica, após tratamento ácido (HCl) e tratamento térmico (110 e 800°C), é funcionalizada previamente com alquilalumínio e posteriormente contactada com mistura metalloceno-aluminoxano. No WO 2002/038637, o processo de preparação do catalisador metallocênico suportado se dá pela reação sucessiva da sílica com alquilalumínio comum, e com derivados de borato, seguido da adição de um ansa-metalloceno. O catalisador final, ativo na copolimerização de etileno e/ou propileno com alfa-olefinas garante um conteúdo elevado de comonômero incorporado. Organoalumínios do tipo Et_2AlH e $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OEt})$ foram propostos como agentes de modificação da sílica no documento WO 2003/053578. A sílica resultante serviu de suporte para imobilização de metalloceno. O sistema resultante apresentou um aumento de atividade catalítica, atribuída à presença adicional de cocatalisadores sobre a superfície da sílica.

A JP 2003/170058 descreve a preparação de um suporte na qual sílica comercial pré-modificada com alquilalumínio comuns e com compostos com grupos eletroatrativos, tais como 3,4,5-trifluorofenol. A sílica modificada é empregada na copolimerização de olefinas como componente do sistema catalítico constituído de um metaloceno e alquilalumínio comum. Não se trata aqui da preparação do catalisador final suportado, mas de uma imobilização *in situ*, na qual o eventual processo de heterogeneização ocorre *in situ*, dentro do reator de polimerização.

A JP 2006/274161 ensina a preparação de catalisadores suportados ativos, para a copolimerização de olefinas, capazes de polimerizar etileno e 1-buteno na presença de alquilalumínios comuns e de produzir copolímeros com ramificações curtas e distribuição de massa molar (aqui referida como DPM) de 6,8. Tais catalisadores utilizam sílica funcionalizada com compostos organometálicos com metal dos grupos 1 e 2, como por exemplo Et_2Zn , que posteriormente é tratada em diversas etapas com solventes orgânicos, doadores de elétrons, água, antes da imobilização de um ansa-metaloceno.

A US 2006/135351 descreve a preparação do catalisador suportado, onde o metaloceno possui um grupo funcional que facilita e conduz a uma ligação forte com a superfície da sílica, usada como suporte, minimizando processos de lixiviação. De acordo com a descrição técnica deste documento, a polimerização procede sem "fouling" no reator, tanto em processos em borra como em fase gasosa, e a morfologia e densidade do polímero produzido são muito melhor definidas.

Bases de Lewis, como pentafluorofenol, foram também utilizados na modificação de sílica. A imobilização de metalocenos e compostos organometálicos, como cromoceno, sobre o mesmo suporte (sílica), modificado com bases de Lewis e alquilalumínio geram catalisadores ativos na copolimerização de etileno e 1-hexeno, com DPM de 10,9.

O WO 2004/018523 descreve um processo de preparação de catalisador metaloceno suportado no qual o suporte (sílica) é sintetizado por um processo sol-gel não-hidrolítico através da condensação de um silano

contendo ligantes aniônico, de um silano halogenado (ou siloxano) e um alcoxilano. A sílica híbrida gerada é posteriormente submetida a uma reação de metalação e o catalisador resultante é ativo, em presença de cocatalisador, em processos de polimerização de olefinas, em fase gasosa.

5 Conforme pode ser observado da técnica, não é descrito nem esperado que a imobilização de um único complexo metalloceno em um suporte à base de sílica resulte em um polietileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal. Ademais, a utilização de sílica híbrida dotada de grupos orgânicos alifáticos, preparada através do processo sol-gel, como
10 suporte para metalloceno também não foi relatada na literatura.

 Sendo assim, a presente invenção se refere a catalisadores de metallocenos à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica, suportados em suporte híbrido para a produção de homopolímeros ou copolímeros de etileno com alfa-olefinas com distribuição de massa molar
15 ampla ou bimodal.

 Também é descrito um processo de preparação de catalisadores de metallocenos suportados em um suporte catalítico híbrido e um processo para produção de homopolímeros ou copolímeros de etileno com alfa-olefinas com distribuição de massa molar ampla ou bimodal.

20 O catalisador metalloceno suportado da presente invenção apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metalloceno sobre o suporte. Como resultado, obtém-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial
25 redução de custo de processamento.

Objetivos da invenção

 A presente invenção provê um catalisador metalloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica suportado sobre um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

30 Também é descrito um processo de suportação de metalloceno sobre o dito suporte híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

 A presente invenção também se refere a um suporte catalítico

híbrido contendo grupos orgânicos alifáticos e ao seu processo de preparação, por meio de uma rota sol-gel hidrolítica.

Por fim, a presente invenção se refere a um processo para produzir homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com alfa-olefinas com distribuição de massa molar ampla ou bimodal.

O catalisador metalloceno suportado da presente invenção apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metalloceno sobre o suporte. Como resultado, obtém-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial redução de custo de processamento.

Breve descrição da invenção

A presente invenção se refere a um catalisador metalloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica suportado sobre o suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

Um processo de suportação de metalloceno sobre o suporte catalítico híbrido e um processo de homopolimerização de etileno ou copolimerização de etileno com alfa-olefinas com distribuição de massa molar ampla ou bimodal também é descrito.

O catalisador metalloceno suportado em um suporte catalítico híbrido da invenção compreende:

(I) pelo menos um metalloceno derivado de um composto de fórmula 1:



onde,

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

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

L é um ligante selecionado dentre: ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquênica, alquilarila, arilalquila ou arilalquênica, ligados ao metal de transição por

ligação.

(II) um suporte catalítico híbrido dotado de pelo menos um componente inorgânico e grupos orgânicos alifáticos.

Preferencialmente, o catalisador metalloceno suportado compreende pelo menos um reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica.

O processo de obtenção de catalisadores metalloceno suportados a base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica da presente invenção, compreende

10 a) Preparar o suporte híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos;

b) Reagir o suporte híbrido obtido na etapa (a) com um reagente organometálico;

c) Reagir o produto obtido na etapa (b) com o metalloceno.

15 Em uma concretização preferencial, o suporte catalítico híbrido é preparado conforme as seguintes etapas:

i) Preparação de uma solução aquosa de uma base diluída em álcool;

20 ii) Adição de uma solução de tetraalquilortosilicato sobre a solução obtida em (i);

iii) Reação de uma solução de trialcóxidoorganosilano com a solução obtida em (ii);

iv) Remoção do solvente do produto da reação obtida em (iii).

Preferencialmente, o suporte catalítico híbrido é impregnado com uma solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte;

Em uma concretização preferencial, o suporte híbrido obtido após a impregnação reage com uma solução de metalloceno a base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica em um solvente orgânico inerte. Após dita reação, o catalisador suportado é lavado e o solvente é removido.

Descrição resumida das figuras

Figura 1- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 1.

5 Figura 2- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 3.

Figura 3- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 4.

Figura 4- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 5.

10 Figura 5- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 6.

Figura 6- Curva de GPC para o polietileno preparado com o catalisador obtido no Exemplo 8.

15 Figura 7- Curva de GPC para o polietileno preparado com o catalisador obtido no Exemplo 9.

Figura 8- Curva de GPC para o polietileno preparado com o catalisador obtido no Exemplo 7 (Comparativo).

Descrição detalhada da invenção

20 Para melhor compreensão dos termos a serem mencionados no presente relatório queira considerar as seguintes abreviações e esclarecimentos:

- Suporte híbrido: material constituído por um componente inorgânico e por pelo menos um componente orgânico.
- TEOS: tetraetoxisilano
- 25 • Teor de C: percentagem total, em massa, de carbono no suporte catalítico híbrido, determinada por CHN em um analisador CHN modelo 2400 fabricado pela Perkin Elmer.
- Teor de Zr: percentagem total, em massa, de zircônio no catalisador metalloceno suportado determinada por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) em um implantador iônico 500 kV HVEE.
- 30 • Teor de Al: percentagem total, em massa, de alumínio no catalisador metalloceno suportado determinada por SEM-EDX em um micros-

cópia eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X modelo JSM 5800 fabricado pela JEOL.

- TEAL: trietilalumínio
- L_2MX_2 : complexo metalocênico

5 • Al/SiO₂: razão, em percentual em peso, de alumínio sobre sílica determinada por SEM-EDX em um microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X modelo JSM 5800 fabricado pela JEOL.

10 • M/SiO₂: razão em percentual em peso de metal de transição pertencente ao grupo 4 ou 5 da tabela periódica sobre sílica determinada por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford.(RBS) em um implantador iônico 500 kV HVEE. Al/M: razão molar entre alumínio do cocatalisador e metal de transição do complexo suportado pertencente ao grupo 4 ou 5 da tabela periódica.

15 • Atividade catalítica: representa o rendimento em quilogramas (kg) de polímero produzido por mol de metal de transição pertencente ao grupo 4 ou 5 da tabela periódica, presente no catalisador e por hora de reação.

20 • T_m: representa a medida da temperatura de fusão, em °C, do polímero determinada por Calorimetria Diferencial de Varredura efetuada em um analisador DSC 2920 fabricado pela TA instruments.

- GPC: Cromatografia de permeação em gel.

25 • M_w: representa massa molar ponderal média dos polímeros determinada por GPC efetuada em um equipamento GPCV 2000 fabricado pela Waters.

 • M_w/M_n: representa a distribuição de massa molar determinado a partir da curva de GPC efetuada em um equipamento GPCV 2000 Waters.

30 O suporte catalítico híbrido da presente invenção é constituído de um componente inorgânico, preferencialmente sílica, e de um componente orgânico. O dito componente orgânico é constituído de hidrocarbonetos alifáticos (ou grupos orgânicos alifáticos) com cadeia contendo de 1 a 40 átomos de carbono ligados covalentemente ao componente inorgânico. Pre-

ferencialmente, os hidrocarbonetos alifáticos utilizados na presente invenção contêm de 8 a 22 átomos de carbono.

O suporte catalítico híbrido da presente invenção apresenta grupos orgânicos alifáticos homogeneamente dispersos em nível molecular, tanto na superfície como no interior do componente inorgânico.

O suporte catalítico híbrido da presente invenção é preferencialmente obtido por meio da rota sol-gel. A rota sol-gel descrita na presente invenção, se refere a uma rota hidrolítica em meio básico, em que a base atua como um catalisador da reação sol-gel. Esta base acelera as reações de hidrólise e condensação dos reagentes presentes na referida reação.

O suporte catalítico híbrido da presente invenção possui, preferencialmente, morfologia esférica e lamelar e é dotado de grupos orgânicos alifáticos.

Em uma concretização preferencial, o processo de preparação do suporte catalítico híbrido compreende as seguintes etapas:

- i) Diluir uma solução aquosa de uma base em um álcool;
- ii) Adicionar uma solução alcóolica de tetraalquilortosilicato sobre a solução obtida em na etapa (i);
- iii) Reagir uma solução de trialcóxidoorganosilano com a solução obtida na etapa (ii); e
- iv) Remover o solvente que está presente no produto da reação obtido na etapa (iii).

Conforme a etapa (i) do processo de preparação do suporte catalítico da presente invenção, uma solução aquosa de uma base com concentrações na faixa de 0,1 a 5 mol/L é diluída em um álcool.

O fator de diluição (solução aquosa de uma base/ álcool) está na faixa de 10 a 300. Preferencialmente, utiliza-se o fator de diluição de 100.

As bases que podem ser utilizadas na etapa (i) de preparação do suporte catalítico híbrido são selecionadas dentre hidróxidos do grupo I e II, aminas alifáticas e aromáticas, hidróxido de amônio e/ou mistura dos mesmos. Utiliza-se preferencialmente o hidróxido de amônio. O pH da solução básica situa-se na faixa de 8 a 14.

Os álcoois que podem ser utilizados na etapa (i) de preparação do suporte catalítico híbrido são selecionados dentre: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol e/ou misturas dos mesmos. Preferencialmente, utiliza-se o etanol.

5 A solução aquosa básica e o álcool são submetidos à agitação, cuja velocidade de agitação compreende entre 50 rpm e 40.000 rpm.

Na etapa (ii) do processo de preparação do suporte catalítico híbrido, ocorre a adição de uma solução alcoólica de tetraalquilortosilicato sobre a solução obtida em (i).

10 Os álcoois utilizados na etapa (ii) compreendem: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol e/ou misturas dos mesmos.

Exemplos não limitantes dos tetraalquilortosilicatos que são usados na presente invenção incluem: tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), tetrapropilortosilicato (TPOS), tetrabutylortosilicato (TBOS) e/ou misturas dos mesmos. Preferencialmente deve ser utilizado o TEOS.

15 A velocidade de agitação da mistura obtida na etapa (ii) é mantida entre 50 e 40.000 rpm.

O tempo de reação desta mistura está compreendido entre 0,1 e 24 h. Utiliza-se preferencialmente 2 h. Esta etapa de mistura e agitação pode ser também realizada simultaneamente à etapa (iii).

A etapa (iii) do processo de preparação do suporte catalítico híbrido compreende a reação de um trialcóxidoorganosilano com a solução obtida na etapa (ii).

25 O trialcóxidoorganosilano possui cadeia carbônica entre 1 a 40 átomos de carbono. Preferencialmente é utilizado um trialcóxidoorganosilano com 8 a 22 átomos de carbono.

O grupamento alcóxido do dito reagente deve possuir de 1 a 4 átomos de carbono. Preferencialmente é utilizado grupamento alcóxido com 30 1 átomo de carbono.

Exemplos não limitantes dos trialcóxidoorganosilanos que são usados na presente invenção incluem: hexadeciltrimetoxisilano (HDS), hep-

tadeciltrimetoxisilano (HPDS), octadeciltrimetoxisilano (ODS), hexadeciltrietoxisilano (HDES), heptadeciltrietoxisilano (HPDES), octadeciltrietoxisilano (ODES) e/ou mistura dos mesmos. Preferencialmente utiliza-se o ODS.

5 A proporção molar de trialcóxidoorganosilano:tetraalquilortosilicato situa-se na faixa de 1:0 a 1:100, sendo preferencialmente entre 1:1 e 1:60.

A adição do trialcóxidoorganosilano à solução obtida em (ii) pode ser feita concomitantemente ou em até 24 h após a adição do tetraalquilortosilicato. Preferencialmente, a adição de trialcóxidoorganosilano é realizada 2 h após a adição do tetraalquilortosilicato. A reação é mantida por um tempo adicional na faixa de 0,1 a 48 h, preferencialmente 2 h.

A velocidade de agitação durante a reação deve ser mantida entre 50 e 40.000 rpm. Preferencialmente é utilizada uma velocidade de agitação de 150 rpm. Esta etapa pode ser realizada simultaneamente à etapa (ii).

15 Na etapa (iv) do processo de preparação do suporte catalítico híbrido, é realizada a remoção do solvente que está presente no produto da reação obtida em (iii).

A remoção do solvente pode ser realizada por evaporação à temperatura ambiente, filtração, centrifugação ou à pressão reduzida. É utilizada preferencialmente pressão reduzida em um tempo de 1 a 24 h.

25 Os teores de grupos orgânicos alifáticos, medido através dos teores de C, dos suportes híbridos catalíticos, obtidos no processo acima descrito, são compreendidos entre 0,5 e 80 %. A quantidade de grupos orgânicos alifáticos nos suportes híbridos catalíticos influencia a Mw/Mn dos polímeros de etileno.

O catalisador metalloceno suportado em um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos da invenção, compreende:

(I) pelo menos um metalloceno derivado de um composto de fórmula 1:

30 $[L]_2 - MQ_2$ fórmula (1)

onde,

M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica.

ca;

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

5 L é um ligante selecionado dentre: ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquênica, alquilarila, arilalquila ou arilalquênica, ligados ao metal de transição por ligação.

10 (II) um suporte catalítico híbrido dotado de pelo menos um componente inorgânico e grupos orgânicos alifáticos.

Preferencialmente, o catalisador metaloceno suportado compreende pelo menos um reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica. Mais preferencialmente, no processo de preparação dos catalisadores metalocenos, é realizada a im-
15 pregação do suporte híbrido obtido na etapa anterior (iv), com uma solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte.

Os compostos organometálicos que podem ser utilizados na etapa de impregnação do suporte híbrido são selecionados dentre: trimetilalumínio (TMAL), trietilalumínio (TEAL), tri-isobutilalumínio (TIBAL), tri-n-hexilalumínio (TNHAL), tri-n-octilalumínio (TNOAL), cloreto de dimetilalumínio (DMAC), dicloreto de metilalumínio (MADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), dicloreto de etilalumínio (EADC), cloreto de di-isobutilalumínio (DI-BAC), dicloreto de isobutilalumínio (MONIBAC), butil etilmagnésio (BEM),
25 butil octilmagnésio (BOMAG), cloreto de metilmagnésio, cloreto de etilmagnésio e/ou mistura dos mesmos. Estes compostos podem ser usados na forma concentrada ou dissolvida. Em uma concretização preferencial, utilizam-se compostos dissolvidos em um solvente orgânico do tipo hidrocarboneto alifático.

30 Ao se utilizar mais de um composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica na etapa de impregnação do suporte híbrido, os diferentes compostos podem ser alimentados na mesma solução ou em so-

luções individuais, ao mesmo tempo ou em adições subseqüentes.

Exemplos não limitantes de solventes orgânicos inertes que podem ser utilizados para a solubilização do composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica são selecionados dentre: tolueno, ciclohexano, n-hexano, n-heptano e n-octano e/ou suas misturas.

Na etapa de impregnação do suporte catalítico híbrido utiliza-se quantidade suficiente de solvente para suspender o material.

A quantidade de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica que pode ser utilizada está compreendida entre 1 e 60 % em massa de metal em relação a massa de suporte catalítico híbrido. Preferencialmente deve ser usada uma quantidade compreendida entre 5 e 30 % de metal.

O tempo de reação da etapa de impregnação do suporte híbrido deve ficar na faixa de 0,1 h a 24 h, preferencialmente entre 0,5 h e 3 h e a temperatura de reação está compreendida entre -10 °C e 80 °C, preferencialmente entre 0 e 30 °C.

Após a impregnação, o suporte catalítico híbrido obtido reage com uma solução de metalloceno a base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica em um solvente orgânico inerte.

O metalloceno é derivado de um composto de fórmula 1:



onde,

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

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

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

Exemplos representativos, mas não limitantes, de compostos tendo a fórmula 1 incluem: Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2HfCl_2 , Cp_2VCl_2 ,

Cp₂Ti(Me)₂, Cp₂Zr(Me)₂, Cp₂Hf(Me)₂, Cp₂Ti(OMe)₂, Cp₂Zr(OMe)₂, Cp₂Hf(O-
Me)₂, Cp₂Ti(OEt)₂, Cp₂Zr(OEt)₂, Cp₂Hf(OEt)₂, Ind₂TiCl₂, Ind₂ZrCl₂, Ind₂HfCl₂,
Ind₂VCl₂, Ind₂Ti(Me)₂, Ind₂Zr(Me)₂, Ind₂Hf(Me)₂, Ind₂Ti(OMe)₂, Ind₂Zr(OMe)₂,
Ind₂Hf(OMe)₂, Ind₂Ti(OEt)₂, Ind₂Zr(OEt)₂, Ind₂Hf(OEt)₂, Flu₂TiCl₂, Flu₂ZrCl₂,
5 Flu₂HfCl₂, Flu₂VCl₂, Flu₂Ti(Me)₂, Flu₂Zr(Me)₂, Flu₂Hf(Me)₂, Flu₂Ti(OMe)₂,
Flu₂Zr(OMe)₂, Flu₂Hf(OMe)₂, Flu₂Ti(OEt)₂, Flu₂Zr(OEt)₂, Flu₂Hf(OEt)₂,
(MeCp)₂TiCl₂, (MeCp)₂ZrCl₂, (MeCp)₂HfCl₂, (MeCp)₂VCl₂, (MeCp)₂Ti(Me)₂,
(MeCp)₂Zr(Me)₂, (MeCp)₂Hf(Me)₂, (MeCp)₂Ti(OMe)₂, (MeCp)₂Zr(OMe)₂,
(MeCp)₂Hf(OMe)₂, (MeCp)₂Ti(OEt)₂, (MeCp)₂Zr(OEt)₂, (MeCp)₂Hf(OEt)₂,
10 (nBuCp)₂TiCl₂, (nBuCp)₂ZrCl₂, (nBuCp)₂HfCl₂, (nBuCp)₂VCl₂, (nBuCp)₂Ti
(Me)₂, (nBuCp)₂Zr(Me)₂, (nBuCp)₂Hf(Me)₂, (nBuCp)₂Ti(OCH₃)₂, (nBuCp)₂Zr
(OCH₃)₂, (nBuCp)₂Hf(OCH₃)₂, (nBuCp)₂Ti(OEt)₂, (nBuCp)₂Zr(OEt)₂,
(nBuCp)₂Hf(OEt)₂, (Me₅Cp)₂TiCl₂, (Me₅Cp)₂ZrCl₂, (Me₅Cp)₂HfCl₂,
(Me₅Cp)₂VCl₂, (Me₅Cp)₂Ti(Me)₂, (Me₅Cp)₂Zr(Me)₂, (Me₅Cp)₂Hf(Me)₂,
15 (Me₅Cp)₂Ti(OMe)₂, (Me₅Cp)₂Zr(OMe)₂, (Me₅Cp)₂Hf(OMe)₂, (Me₅Cp)₂Ti(OEt)₂,
(Me₅Cp)₂Zr(OEt)₂, (Me₅Cp)₂Hf(OEt)₂, (4,7-Me₂Ind)₂TiCl₂, (4,7-Me₂Ind)₂ZrCl₂,
(4,7-Me₂Ind)₂HfCl₂, (4,7-Me₂Ind)₂VCl₂, (4,7-Me₂Ind)₂Ti(Me)₂, (4,7-Me₂Ind)₂Zr
(Me)₂, (4,7-Me₂Ind)₂Hf(Me)₂, (4,7-Me₂Ind)₂Ti(OMe)₂, (4,7-Me₂Ind)₂Zr(OMe)₂,
(4,7-Me₂Ind)₂Hf(OMe)₂, (4,7-Me₂Ind)₂Ti(OEt)₂, (4,7-Me₂Ind)₂Zr(OEt)₂, (4,7-
20 Me₂Ind)₂Hf(OCH₂CH₃)₂, (2-MeInd)₂TiCl₂, (2-MeInd)₂ZrCl₂, (2-MeInd)₂HfCl₂,
(2-MeInd)₂VCl₂, (2-MeInd)₂Ti(Me)₂, (2-MeInd)₂Zr(Me)₂, (2-MeInd)₂Hf(Me)₂,
(2-MeInd)₂Ti(OMe)₂, (2-MeInd)₂Zr(OMe)₂, (2-MeInd)₂Hf(OMe)₂, (2-MeInd)₂Ti
(OEt)₂, (2-MeInd)₂Zr(OEt)₂, (2-MeInd)₂Hf(OEt)₂, (2-arillInd)₂TiCl₂, (2-arillInd)₂
ZrCl₂, (2-arillInd)₂HfCl₂, (2-arillInd)₂VCl₂, (2-arillInd)₂Ti(Me)₂, (2-arillInd)₂Zr
25 (Me)₂, (2-arillInd)₂Hf(Me)₂, (2-arillInd)₂Ti(OMe)₂, (2-arillInd)₂Zr(OMe)₂, (2-
arillInd)₂Hf(OMe)₂, (2-arillInd)₂Ti(OEt)₂, (2-arillInd)₂Zr(OEt)₂, (2-arillInd)₂Hf(O-
Et)₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂TiCl₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂ZrCl₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂HfCl₂,
(4,5,6,7-H₄Ind)₂VCl₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂Ti(Me)₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂Zr(Me)₂,
(4,5,6,7-H₄Ind)₂Hf(Me)₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂Ti(OMe)₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂Zr(OMe)₂,
30 (4,5,6,7-H₄Ind)₂Hf(OMe)₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂Ti(OEt)₂, (4,5,6,7-H₄Ind)₂Zr(OEt)₂,
(4,5,6,7-H₄Ind)₂Hf(OEt)₂, (9-MeFlu)₂TiCl₂, (9-MeFlu)₂ZrCl₂, (9-MeFlu)₂HfCl₂,
(9-MeFlu)₂VCl₂, (9-MeFlu)₂Ti(Me)₂, (9-MeFlu)₂Zr(Me)₂, (9-MeFlu)₂Hf(Me)₂,

(9-MeFlu)₂Ti(OMe)₂, (9-MeFlu)₂Zr(OMe)₂, (9-MeFlu)₂Hf(OMe)₂, (9-MeFlu)₂Ti(OEt)₂, (9-MeFlu)₂Zr(OEt)₂, (9-MeFlu)₂Hf(OEt)₂.

Exemplos não limitantes de solventes orgânicos inertes que podem ser utilizados para a solubilização do dito metaloceno são: tolueno, ciclohexano, n-hexano, n-heptano, n-octano e/ou mistura dos mesmos.

Utiliza-se quantidade suficiente de solvente para suspender o material.

A quantidade do dito metaloceno que pode ser utilizada na presente invenção está compreendida entre 0,1 a 10% em massa de metal em relação à massa do suporte híbrido catalítico, preferencialmente entre 0,1 a 2%. A temperatura da reação deve ficar na faixa de 0 a 60 °C, preferencialmente entre 10 a 30 °C. O tempo da reação deve ficar na faixa de 0,1 h a 24 h, preferencialmente entre 0,5 e 4 h.

Após a reação do metaloceno com o suporte catalítico híbrido impregnado, o produto sólido obtido (catalisador metaloceno suportado) é lavado e é realizada a remoção do solvente contido no produto.

A lavagem do catalisador metaloceno suportado obtido é realizada com quantidade suficiente de solvente orgânico. A temperatura de lavagem pode variar da temperatura ambiente até 70 °C. Exemplos não limitantes dos solventes orgânicos incluem: tolueno, ciclohexano, n-hexano, n-heptano e n-octano.

A remoção do solvente do catalisador metaloceno suportado é feita com pressão reduzida em um tempo na faixa de 1 a 24 h com bomba de vácuo.

O teor de metal do grupo 2 ou 13 da tabela periódica nos catalisadores metalocênicos suportados apresenta-se na faixa entre 1 e 60 %.

O teor de metal do grupo 4 ou 5 da tabela periódica nos catalisadores metalocênicos suportados está compreendido entre 0,1 e 10 %.

Os catalisadores metalocenos suportados da presente invenção são apropriados para serem utilizados em processo de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas em processos em suspensão ou fase gás. As α -olefinas são selecionadas dentre: propeno, 1-

buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno e 1-dodeceno.

Os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção apresentam atividade catalítica na faixa de 20 a 10000 kg pol/ mol M.h.

5 Durante o processo de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas, é utilizado, além do complexo suportado da presente invenção, um cocatalisador alquilalumínio, sendo que as formas preferenciais são o MAO, TMAL, TEAL ou TIBAL.

10 A razão molar do cocatalisador/catalisador (Al/M) no processo de homopolimerização e copolimerização de etileno está na faixa entre 500 e 2000, de preferência entre 1000 e 1500.

Os homopolímeros e copolímeros obtidos com os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção apresentam uma ampla distribuição de massa molar, compreendendo Mw/Mn na faixa de 2 a 20 e Mw entre 100 e 2000 kg/mol.

15 Para melhor entendimento da invenção e dos aperfeiçoamentos obtidos, são apresentados a seguir alguns exemplos comparativos e de realização, os quais não devem ser considerados como limitativos do âmbito e do alcance da invenção.

20 Nos exemplos da presente invenção, os quais não devem ser considerados limitantes, TEOS (Merck, > 98% de pureza) e octadeciltrimetoxisilano (Aldrich, 90% de pureza), etanol (Merck, 99,8% de pureza) e solução de amônia (Dinâmica, 25 % em amônia), TEAL (Akzo, 10 % em Al), MAO (Akzo, 10 % em Al) e o cloreto de bisciclopentadienil zircônio IV (Boulder) são utilizados sem prévia purificação.

25 O tolueno (Nuclear, 98% de pureza) e o 1-hexeno (Merck), utilizado na preparação do catalisador metalloceno suportado e na copolimerização de etileno com alfa-olefinas, é seco de acordo com as técnicas convencionais. Todas as manipulações foram realizadas utilizando atmosfera inerte de nitrogênio com limite máximo de 1,5 ppm de umidade.

30 O Exemplo 1 descreve a preparação de um suporte não híbrido de sílica (comparativo). Os exemplos 2 a 6 descrevem a preparação dos suportes catalíticos híbridos com diferentes teores de grupos orgânicos

alifáticos com 18 átomos de carbono. Os exemplos 7 a 12 ilustram a síntese dos catalisadores metallocenos suportados preparados com os suportes dos exemplos 2 a 6.

EXEMPLO 1- Preparação de um suporte catalítico convencional (comparativo)

Este Exemplo ilustra o uso de TEOS como reagente de preparação de um suporte catalítico não híbrido à base de sílica.

Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h e o sólido resultante é seco, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

Teor de C: 2,5 % (p/p) –Figura 1

A utilização de TEOS sem octadeciltrimetoxisilano na preparação do suporte resulta em uma sílica com 2,5 % de carbono. Nesse caso, como o suporte não possui grupos orgânicos alifáticos, o teor de orgânico é atribuído à presença de grupos etóxido residuais. De acordo com a Figura 1, esse suporte apresenta uma morfologia esférica.

EXEMPLO 2: Preparação de suporte catalítico híbrido

Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e octadeciltrimetoxisilano, na razão molar de 50:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h. Após esse período, adiciona-se gota-a-gota 5 mL de uma solução contendo 0,085 mL de octadeciltrimetoxisilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por mais 2 h e o sólido resultante é seco a vácuo, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

Teor de C: 5,1 % (p/p)

O teor de carbono obtido para esse suporte (5,1 %) é superior àquele observado no suporte do exemplo comparativo (Exemplo 1), o que demonstra a incorporação dos grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) no suporte e comprova, portanto, a formação do suporte híbrido.

EXEMPLO 3: Preparação do suporte catalítico híbrido

Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e octadeciltrimetoxisilano, na razão molar de 20:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h. Após esse período, adiciona-se gota-a-gota 5 mL de uma solução contendo 0,21 mL de octadeciltrimetoxisilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por mais 2 h e o sólido resultante é seco a vácuo, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

Teor de C: 10,8 % (p/p)-Figura 2

O teor de carbono obtido para esse suporte (10,8 %) é superior àquele observado no suporte do Exemplo 2, o que demonstra uma maior quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) nesse suporte. De acordo com a Figura 2, esse suporte apresenta uma morfologia esférica com recobrimento lamelar.

EXEMPLO 4: Preparação do suporte catalítico híbrido

Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e octadeciltrimetoxisilano, na razão molar de 10:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h. Após esse período, adiciona-se gota-a-gota 5 mL de uma solução contendo 0,42 mL de octadeciltrimetoxisilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por mais 2 h e o sólido resultante é seco a vácuo, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

Teor de C: 19,8 % (p/p) – Figura 3

O teor de carbono obtido para esse suporte (19,8 %) é superior àquele observado no suporte do Exemplo 3, o que demonstra uma maior quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) nesse suporte. De acordo com a Figura 3, esse suporte apresenta uma morfologia esférica com domínios lamelares.

EXEMPLO 5: Preparação do suporte catalítico híbrido

Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e octadeciltrimetoxisilano, na razão molar de 5:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h. Após esse período, adiciona-se gota-a-gota 5 mL de uma solução contendo 0,84 mL de octadeciltrimetoxisilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por mais 2 h e o sólido resultante é seco a vácuo, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

Teor de C: 37,3 % (p/p)- Figura 4

O teor de carbono obtido para esse suporte (37,3 %) é superior

àquele observado no suporte do Exemplo 4, o que demonstra uma maior quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) nesse suporte. De acordo com a Figura 4, esse suporte apresenta uma morfologia esférica e lamelar.

5 EXEMPLO 6: Preparação do suporte catalítico híbrido

Este Exemplo ilustra o uso de octadeciltrimetoxisilano, sem TEOS, como reagente de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

10 Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de octadeciltrimetoxisilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h e o sólido resultante é seco, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

15 Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

Teor de C: 68,6 % (p/p) –Figura 5

O teor de carbono obtido para esse suporte (68,6 %) é superior àquele observado no suporte do Exemplo 5, o que demonstra uma maior quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) nesse suporte. De acordo com a Figura 5, esse suporte apresenta
20 uma morfologia lamelar.

Considerando os resultados dos exemplos 2 a 6, o aumento da quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil no suporte acarreta um aumento dos domínios com morfologia lamelar e, conseqüentemente,
25 redução da esfericidade das partículas do suporte.

EXEMPLOS 7 – 12: Preparação do catalisador metaloceno suportado

Em 50 mL de tolueno, sob agitação de 150 rpm, suspende-se 1 g do suporte catalítico híbrido, obtido conforme os exemplos descritos acima. À suspensão, adiciona-se 2 mL de solução de TEAL a uma temperatura de
30 25 °C. Essa suspensão é mantida nessa temperatura e agitação por 1h. Após esse período, nas mesmas condições experimentais, adiciona-se à suspensão, 10 mL de uma solução contendo 32 mg de cloreto de bisciclopenta-

dienil zircônio IV em tolueno. A reação é efetuada em um tempo de 2 h. Após esse período, o sólido resultante é seco, lavado com tolueno e seco novamente em vácuo.

Os resultados de teor de Al e Zr para os catalisadores metallocenos suportados obtidos com os suportes catalíticos híbridos dos exemplos 1-6 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de teor de Al e Zr para os catalisadores metallocenos suportados, obtidos a partir de suportes catalíticos híbridos tal como descrito nos exemplos 1 a 6.

Suporte catalítico híbrido	Catalisador Metaloceno Suportado	Teor de Al (% p/p)	Teor de Zr (% p/p)
Exemplo 1	Exemplo 7	1,0	0,5
Exemplo 2	Exemplo 8	8,6	0,5
Exemplo 3	Exemplo 9	7,2	0,5
Exemplo 4	Exemplo 10	n.d.	0,2
Exemplo 5	Exemplo 11	1,1	0,1
Exemplo 6	Exemplo 12	n.d.	0,3

10 n.d.: Não determinado.

De acordo com a Tabela 1, os teores de Al nos catalisadores metallocenos suportados, preparados com os suportes dos exemplos 1 a 6, estão compreendidos entre 1 e 9 %. Esses resultados demonstram a presença do TEAL na composição dos catalisadores metallocenos suportados.

15 Os teores de Zr nos catalisadores metallocenos suportados estão na faixa de 0,1 a 0,5 %. Observa-se que, para os catalisadores sintetizados com os suportes preparados com o uso de TEOS (Exemplos 7-11), os sistemas com maior teor de grupos octadecil apresentam menor teor de Zr e, portanto, de complexo metalloceno imobilizado (Exemplos 10 e 11). Para os sistemas
20 com menor teor de grupos octadecil (Exemplos 8 e 9), não há redução do teor de complexo metalloceno imobilizado em comparação ao sistema catalítico metalloceno preparado com o uso do suporte não híbrido (Exemplo 7).

EXEMPLO 13: Polimerizações

Em um reator de vidro com 300 mL de capacidade, e com agita-

ção magnética, é adicionado o tolueno em atmosfera de nitrogênio. A temperatura é ajustada para 60 °C com o auxílio de um banho termostaticado. Uma quantidade de 10 mL de TEAL é adicionada para a lavagem do reator. O tempo de lavagem é de no mínimo trinta minutos. O líquido de lavagem é removido do reator por sifonação. Após a lavagem, são adicionados ao reator tolueno e MAO e então o reator é purgado com etileno. Efetuada a purga, o catalisador metaloceno suportado em suporte híbrido, dissolvido em tolueno, é adicionado ao reator formando um sistema catalítico com concentração de Zr de 10^{-6} mol/L e com razão Al/Zr preferencialmente de 1500. A pressão de etileno é ajustada para 1,6 atm e polimerização é efetuada por 30 min. O polímero resultante é precipitado em solução de etanol acidificado, filtrado, lavado com água e etanol e seco em estufa a vácuo. Para a copolimerização, 15 mL de 1-hexeno são adicionados logo antes da adição do catalisador metaloceno suportado.

Os resultados de atividade catalítica na polimerização do etileno dos catalisadores metalocenos suportados obtidos com os suportes catalíticos híbridos de morfologia esférica e/ou lamelar são apresentados na Tabela 2. Tabela 2. Atividade catalítica obtida na polimerização do etileno utilizando catalisadores metalocenos suportados.

Catalisador metaloceno suportado	Atividade catalítica (kg pol/ mol Zr.h)
Exemplo 7	30
Exemplo 8	690
Exemplo 8*	870
Exemplo 9	860
Exemplo 10	310
Exemplo 11	450
Exemplo 12	200

* Nesse caso, foi realizada uma copolimerização de etileno com 1-hexeno.

De acordo com a Tabela 2, os catalisadores metalocenos suportados preparados com os suportes híbridos dotados de grupos octadecil (Exemplos 8-12) apresentam atividades catalíticas superiores àquela observa-

da para o catalisador metalloceno suportado preparado com o uso de suporte não híbrido do Exemplo 7 (comparativo).

Os resultados das propriedades dos polímeros formados são apresentados na Tabela 3 abaixo.

- 5 Tabela 3. Propriedades dos polímeros obtidos com catalisador metalloceno suportado.

Catalisador metalloceno suportado	Tm (°C)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn
Exemplo 7	132	240	2,2
Exemplo 8	133	450	3,6
Exemplo 8*	112	170	5,4
Exemplo 9	133	250	6,1
Exemplo 10	133	360	2,6
Exemplo 11	133	580	3,5
Exemplo 12	133	680	2,9

* Nesse caso, foi realizada uma copolimerização de etileno com 1-hexeno.

De acordo com a Tabela 3, os polímeros de etileno produzidos com o uso dos catalisadores metallocenos suportados, preparados com os suportes híbridos dotados de grupos octadecil (Exemplos 8-12), apresentam massas molares (Mw) superiores àquela observada para o polímero de etileno produzido pelo catalisador metalloceno do Exemplo 7 (comparativo). Em relação à distribuição de massa molar (Mw/Mn) dos polietilenos, os polímeros produzidos com o uso dos catalisadores metallocenos suportados, preparados com os suportes catalíticos híbridos dotados de grupos octadecil (Exemplos 8-12), possuem valores alargados em relação ao observado para o polímero produzido com o catalisador metalloceno do Exemplo 7 (comparativo), o que sugere uma melhor processabilidade dos polímeros preparados com os catalisadores da presente invenção. Além do alargamento da polidispersão, os polímeros obtidos com os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção apresentam uma distribuição de massa molar bimodal, como pode ser observado nas Figuras 6 e 7, ao contrário do polímero preparado com o catalisador do exemplo comparativo (Exemplo 7), em que a distribuição de massa molar é unimodal (Figura 8).

Esses resultados demonstram que o alargamento da distribuição de massa molar dos polietilenos é obtido com a utilização de um único tipo de complexo metalloceno imobilizado nos suportes e é efeito da modificação do componente inorgânico pelos grupos orgânicos alifáticos.

5 Portanto, as considerações e os exemplos do presente relatório descritivo demonstram os pontos distintivos da presente invenção em relação ao estado da técnica, os quais tornam o processo inventivo não sugerido e não evidente diante da literatura publicada sobre o assunto.

10 Tendo sido descrito um exemplo de concretização preferido, deve ser entendido que o escopo da presente invenção abrange outras possíveis variações, sendo limitados tão somente pelo teor das reivindicações apenas, aí incluídos os possíveis equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador metalloceno suportado em suporte híbrido caracterizado pelo fato de compreender:

(I) - pelo menos um metalloceno derivado de um composto de fórmula 1:



em que,

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

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

L é um ligante selecionado dentre: ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquênica, alquilarila, arilalquila ou arilalquênica, ligados ao metal de transição por ligação; e

(II)- um suporte catalítico híbrido dotado de pelo menos um componente inorgânico e grupos orgânicos alifáticos.

2. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica.

3. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que o componente inorgânico é a sílica.

4. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que os grupos orgânicos alifáticos compreendem cadeia contendo de 1 a 40 átomos de carbono.

5. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que os teores de grupos orgânicos alifáticos estarem compreendidos entre 0,5 e 80 %.

6. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que os grupos orgânicos alifáticos estão

homogeneamente dispersos em nível molecular.

7. Catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que o suporte catalítico híbrido é obtido por meio de rota sol-gel hidrolítica.

5 8. Catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do teor de metal dos grupos 4 ou 5 estar compreendido entre 0,1 e 10% em massa de metal em relação à massa do suporte catalítico híbrido catalítico.

10 9. Catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do teor de metal do grupo 2 ou 13 da tabela periódica estar compreendido entre 1% e 60% em relação à massa total do catalisador suportado.

15 10. Catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do metal dos grupos 2 ou 13 ser selecionado dentre: trimetilalumínio (TMAL), trietilalumínio (TEAL), tri-isobutilalumínio (TIBAL), tri-n-hexilalumínio (TNHAL), tri-n-octilalumínio (TNOAL), cloreto de dimetilalumínio (DMAC), dicloreto de metilalumínio (MADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), dicloreto de etilalumínio (EADC), cloreto de diisobutilalumínio (DIBAC), dicloreto de isobutilalumínio (MONIBAC), butil etilmagnésio (BEM), butil octilmagnésio (BOMAG), cloreto de metilmagnésio, cloreto de etilmagnésio e/ou mistura dos mesmos.

20 11. Processo de obtenção de um catalisador metaloceno suportado conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

25 a. Preparar o suporte híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos;

b. Reagir o suporte híbrido obtido na etapa (a) com um reagente organometálico.

c. Reagir o produto obtido na etapa (b) com o metaloceno;

30 12. Processo de obtenção de um catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de na etapa (a) a preparação do suporte híbrido compreender as seguintes etapas:

i) Preparação de uma solução aquosa de uma base diluída em álcool;

ii) Adição de uma solução de tetraalquilortosilicato sobre a solução obtida em (i);

5 iii) Reação de uma solução de trialcóxidoorganosilano com a solução obtida em (ii);

iv) Remoção do solvente do produto da reação obtida em (iii).

13. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de na etapa
10 (b) o suporte híbrido ser impregnado com uma solução de reagente organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte.

14. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de na etapa
15 (c) o produto reagir com uma solução de metalloceno em um solvente orgânico inerte.

15. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o solvente ser removido do produto da reação.

20 16. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato da base ser selecionada dentre hidróxidos do grupo I e II, aminas alifáticas e aromáticas, hidróxido de amônio e/ou mistura dos mesmos.

25 17. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato do álcool ser selecionado dentre: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol e/ou misturas dos mesmos.

30 18. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato do tetraalquilortosilicato ser selecionado dentre: tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), tetrapropilortosilicato (TPOS), tetrabutylortosilicato

(TBOS) e/ou misturas dos mesmos.

19. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato do trialcóxidoorganosilano possuir uma cadeia carbônica de 16 a 32 átomos de carbono e um grupamento alcóxido entre 1 a 4 átomos de carbono.

20. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato do trialcóxidoorganosilano ser selecionado dentre: hexadeciltrimetoxisilano (HDS), heptadeciltrimetoxisilano (HPDS), octadeciltrimetoxisilano (ODS), hexadeciltriethoxisilano (HDES), heptadeciltriethoxisilano (HPDES), octadeciltriethoxisilano (ODES) e/ou mistura dos mesmos.

21. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato da proporção molar de trialcóxidoorganosilano:tetraalquilortosilicato ser de 1:0 a 1:100.

22. Processo de polimerização para preparar um homopolímero ou copolímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal caracterizado pelo fato de a reação de polimerização ocorrer na presença do catalisador metalloceno suportado conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

23. Uso do catalisador de metalloceno suportado conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10 caracterizado pelo fato de ser utilizado em processo de polimerização para obtenção de homopolímero de etileno e/ou copolímeros de etileno com uma alfa-olefina com distribuição de massa molar ampla ou bimodal.

24. Polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal preparado conforme o processo de polimerização definido na reivindicação 22 caracterizado pelo fato de apresentar M_w/M_n na faixa de 2 a 20 e M_w entre 100 e 2000.

25. Invenção, caracterizada por quaisquer de suas concretizações ou categorias de reivindicação englobadas pela matéria inicialmente revelada no pedido de patente ou em seus exemplos aqui apresentados.

1/3

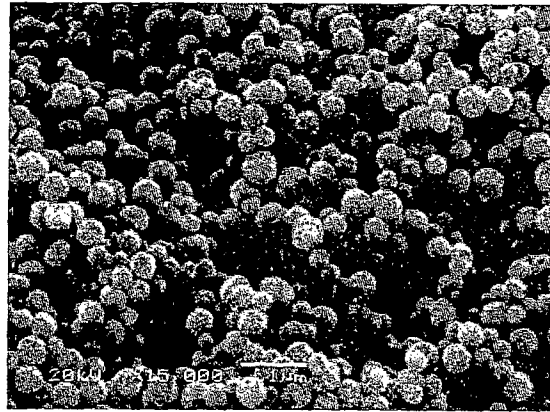


FIG. 1

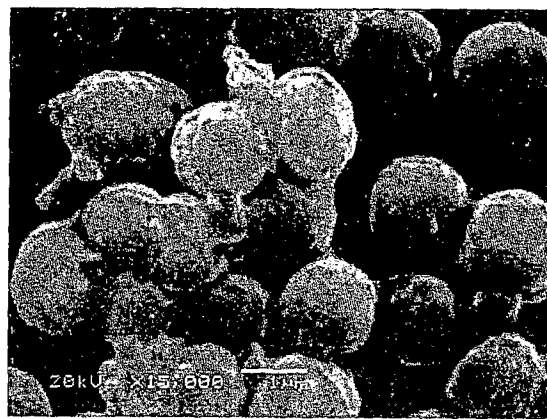


FIG. 2

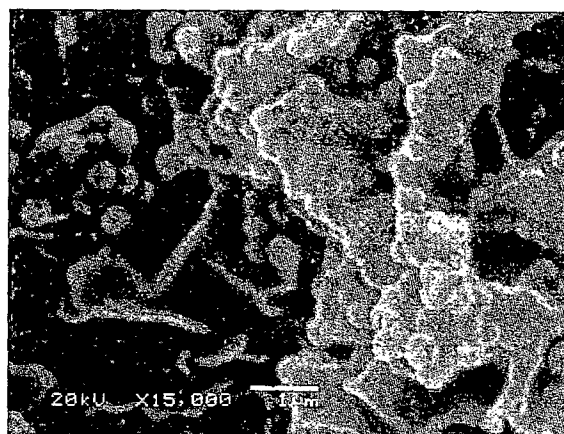


FIG. 3

2/3

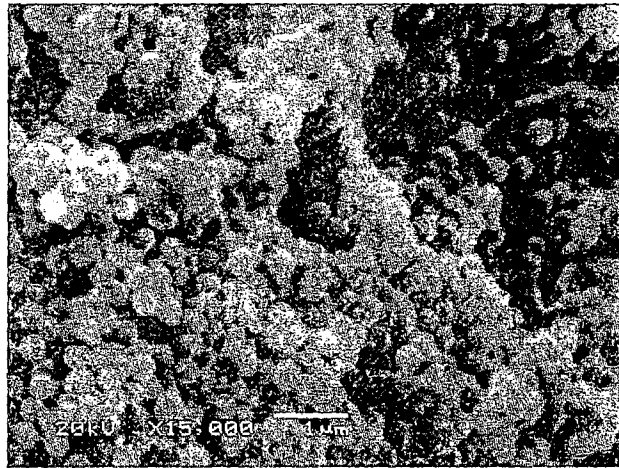


FIG. 4



FIG. 5

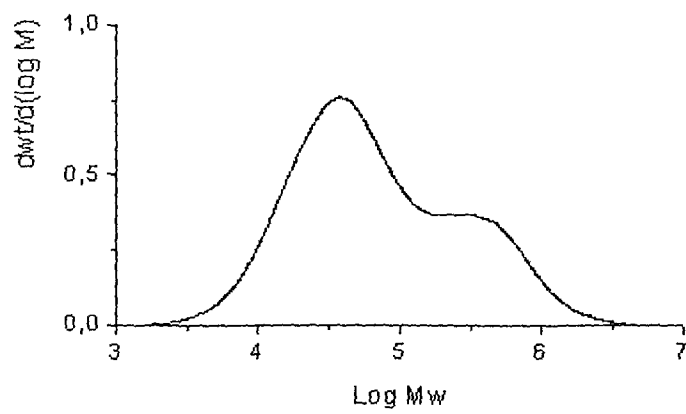


FIG. 6

3/3

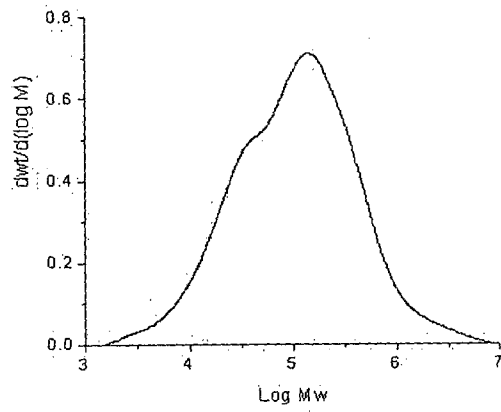


FIG. 7

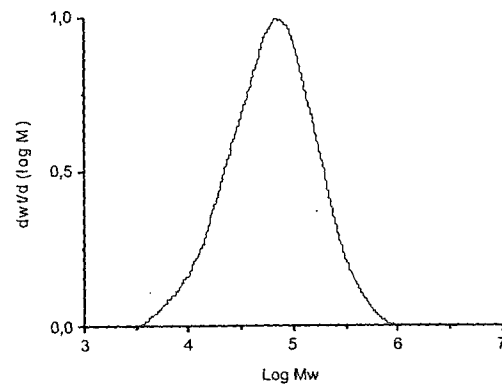


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2012/000475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J31/02 (2006.01), B01J37/04 (2006.01), C08F10/00 (2006.01), C08F210/16 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J, C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CAPES

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, ESPACENET

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Fish G. A.; Secchi R.; Santos Z. H. J.; "Catalisadores Metalocênicos Suportados para a Produção de Poliolefinas: Revisão das Estratégias de Imobilização", Quim. Nova, 2011, 34 (4), 646-657.	1, 3, 7, 10
Y	(the whole document)	6, 11, 12, 14 a 18, 22, 23
A	-----	2, 4, 5, 8, 9, 13, 19 a 21
Y	Marques V. F. M.; Junior C. A. P.; Guimaraes C. J. M.; Coutinho B. M. F.; "Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização", Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jul/Set. - 1998 (the whole document)	14 a 18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17/04/2013

Date of mailing of the international search report

140513

Name and mailing address of the ISA/

INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua Sao Bento nº 1, 17º andar
cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

Facsimile No.

Authorized officer

Clarice Maria Buarque de MacedoTelephone No. **+55 21 3037-3984/3742**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2012/000475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Silveira F.; "A Estrutura de Metalocenos Híbridos, Homogêneos e Suportados, e seu Efeito na Performance em Polimerização de Etileno", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dezembro de 2008 pages 22, 42 to 50, 138 to 190	11, 12, 14 a 18, 22, 23
Y	----- Vilar C. B. R.; "Desenvolvimento de Sílicas Organofuncionalizadas para Pré-concentração de Cátions Metálicos em Meio Aquoso e Etanólico", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, julho 2007 abstract, pages 1 to 17	6
A	----- US 2006183631 A1 17 August 2006 (2006-08-17)	1
A	----- US 2012172548 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 05 July 2012 (2012-07-05)	1

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 25
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claim 25 seeks protection for "embodiments or claim categories covered by...", which is a very broad wording that fails to define clearly the technical features of the invention and makes it impossible to carry out a specific search. In addition, the term "invention" is very general. For this reason, claim 25 was not searched, pursuant to PCT Article 6 and PCT Rule 6.3(a).

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/BR2012/000475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006183631 A1	2006-08-17	CN 101119799 A EP 1850957 A1 JP 2008530298 A KR 20060091528 A KR 100753478 B1 WO 2006088306 A1	2008-02-06 2007-11-07 2008-08-07 2006-08-21 2007-08-31 2006-08-24
----- US 2012172548 A1	----- 2012-07-05	----- CN 101679540 A KR 20080097949 A KR 100964093 B1 US 2010121006 A1 WO 2008136621 A1	----- 2010-03-24 2008-11-06 2010-06-16 2010-05-13 2008-11-13
-----	-----	-----	-----

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000475

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

B01J31/02 (2006.01), B01J37/04 (2006.01), C08F10/00 (2006.01), C08F210/16 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação):

B01J, C08F

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

CAPES

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC, ESPACENET

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
X	Fish G. A.; Secchi R.; Santos Z. H. J.; "Catalisadores Metalocênicos Suportados para a Produção de Poliolefinas: Revisão das Estratégias de Imobilização", Quim. Nova, 2011, 34 (4), 646-657. (todo o documento)	1, 3, 7, 10
Y		6, 11, 12, 14 a 18, 22, 23
A		2, 4, 5, 8, 9, 13, 19 a 21
Y	Marques V. F. M.; Junior C. A. P.; Guimaraes C. J. M.; Coutinho B. M. F.; "Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização", Polímeros: Ciência e Tecnologia – Jul/Set – 1998 (todo o documento)	14 a 18

 Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não confita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

17/04/2013

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

140513

Nome e endereço postal da ISA/BR


 INSTITUTO NACIONAL DA
 PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Rua Sao Bento nº 1, 17º andar
 cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

N° de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

Clarice Maria Buarque de Macedo

N° de telefone:

+55 21 3037-3984/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional N°

PCT/BR2012/000475

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
Y	Silveira F.; "A Estrutura de Metallocenos Híbridos, Homogêneos e Suportados, e seu Efeito na Performance em Polimerização de Etileno", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dezembro de 2008 (páginas 22, 42 a 50, 138 a 190)	11, 12, 14 a 18, 22, 23
Y	----- Vilar C. B. R.; "Desenvolvimento de Sílicas Organofuncionalizadas para Pré-concentração de Cátions Metálicos em Meio Aquoso e Etanólico", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, julho 2007 (resumo, páginas 1 a 17)	6
A	----- US 2006183631 A1 17 agosto 2006 (2006-08-17)	1
A	----- US 2012172548 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 05 julho 2012 (2012-07-05)	1

Quadro II Observações quando certas reivindicações não puderam ser objeto de pesquisa (Continuação do ponto 2 da primeira página)

Este relatório de pesquisa internacional não foi formulado em relação a certas reivindicações, sob Artigo 17.2).a), pelas seguintes razões:

1. Reivindicações:

porque estas se referem a matéria na qual esta Autoridade não está obrigada a realizar a pesquisa, a saber:

2. Reivindicações: **25**

porque estas se referem a partes do pedido internacional que não estão de acordo com os requisitos estabelecidos, de tal forma que não foi possível realizar uma pesquisa significativa, especificamente:

A reivindicação 25 protege "concretizações ou categorias de reivindicação englobadas" que é um texto muito amplo não definindo com clareza as características técnicas da invenção impossibilitando a realização de uma pesquisa específica. Além disso o termo "invenção" é muito genérico. Por isso não foi realizada a busca para a reivindicação 25, de acordo com o Art. 6 do PCT e da Regra 6.3 (a) do

3. Reivindicações:

Regulamento do PCT

porque estas são reivindicações dependentes e não estão redigidas de acordo com a segunda e terceira frase da Regra 6.4.a).

Quadro III Observações por falta de unidade de invenção (Continuação do ponto 3 da primeira página)

Esta Autoridade de pesquisa internacional encontrou múltiplas invenções neste depósito internacional, a saber:

1. como todas as taxas requeridas para pesquisas adicionais foram pagas pelo depositante dentro do prazo, este relatório de pesquisa cobre todas as reivindicações pesquisáveis.
2. como a pesquisa em todas as reivindicações pesquisáveis pode ser feita sem esforço que justifique pagamento adicional, esta Autoridade não solicitou o pagamento de taxas adicionais.
3. como somente algumas das taxas requeridas para pesquisas adicionais foram pagas pelo depositante dentro do prazo, este relatório de pesquisa internacional cobre somente aquelas reivindicações cujas taxas foram pagas, especificamente as reivindicações:
4. as taxas de pesquisas adicionais requeridas não foram pagas dentro do prazo pelo depositante. Consequentemente, este relatório de pesquisa internacional se limita à invenção mencionada primeiramente nas reivindicações, na qual é coberta pelas reivindicações:

Observações da reclamação

- as taxas adicionais para pesquisas foram acompanhadas pela reclamação do depositante e, se for o caso, pelo pagamento da taxa de reclamação.
- as taxas adicionais para pesquisa foram acompanhadas pela reclamação do depositante mas a taxa de reclamação não foi paga dentro do prazo especificado pela solicitação.
- o pagamento de pesquisas adicionais não acompanha nenhuma reclamação.

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional N°
PCT/BR2012/000475

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
US 2006183631 A1	2006-08-17	CN 101119799 A EP 1850957 A1 JP 2008530298 A KR 20060091528 A KR 100753478 B1 WO 2006088306 A1	2008-02-06 2007-11-07 2008-08-07 2006-08-21 2007-08-31 2006-08-24
US 2012172548 A1	2012-07-05	CN 101679540 A KR 20080097949 A KR 100964093 B1 US 2010121006 A1 WO 2008136621 A1	2010-03-24 2008-11-06 2010-06-16 2010-05-13 2008-11-13